11 января

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. **Л. А. Арцимович**, акад. **А. Г. Бетехтин**, акад. **С. А. Векшинский**, акад. **Б. А. Казанский**, акад. **А. Н. Колмогоров** (зам. главного редактора), акад. **С. А. Лебедев**, акад. **А. И. Опарин** (главный редактор), акад. **Е. Н. Павловский**, акад. **Л. И. Седов**, акад. **Н. М. Страхов**, акад. **А. Н. Фрумкин** (зам. главного редактора)

29-й ГОД ИЗДАНИЯ

1961

ТОМ 136, № 2

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА *Стр.*

С. Я. Альпер. О приближении аналитических функций в среднем по области 265
Г. В. Бадалян. Условие разложимости функций в квазистепенной ряд вне основного промежутка 269
С. К. Годунов. О неединственном «размазывании» разрывов в решениях квазилинейных систем 272
В. И. Жегалов. Краевая задача для уравнения смешанного типа высшего порядка 274
Я. И. Канель. О некоторых задачах уравнений теории горения 277
А. Ф. Лаврик. О числе простых чисел k-близнецов, лежащих на отрезке заданной длины 281
Ю. Д. Максимов. Обобщение структурной формулы для выпуклых однолистных функций на случай многосвязной круговой области 284
В. И. Семянистый. Однородные функции и некоторые задачи интегральной геометрии в пространствах постоянной кривизны 288
П. Е. Соболевский. О локальной и нелокальной теореме существования для нелинейных параболических уравнений второго порядка 292
Д. К. Фаддеев. О группе классов дивизоров на некоторых алгебраических кривых 296
С. А. Чунихин. Об индексиалах конечных групп. 299
А. С. Шварц. О некоторых понятиях, связанных с понятием рода расслоенного пространства 301
С. Д. Эйдельман и **С. Д. Ивасишен.** О задаче Коши для одного класса нелинейных параболических систем 304

КИБЕРНЕТИКА И ТЕОРИЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ

Г. Н. Поваров. Качественный анализ электрических схем с конечными проводимостями при помощи теории кумулятивных сетей 308

ГИДРОМЕХАНИКА

Р.И. Солоухин. О пузырьковом механизме ударного воспламенения в жидкости 311

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

Л. М. Куршин. Устойчивость панелей крыла при нагреве 313

ФИЗИКА

Ван И-цю. Химические смещения сигналов ядерного магнитного резонанса фтора в ионных кристаллах 317

Стр.

Л. Ф. Верещагин, А. А. Семерчан, Н. Н. Кузин и С. В. Попова. Изменение электрического сопротивления некоторых металлов до давления 200 000 кГ/см² 320

С. Н. Вернов, А. Е. Чудаков, П. В. Вакулов, Е. В. Горчаков, Ю. И. Логачев и А. Г. Николаев. Измерения радиации при полете третьей космической ракеты 322

Е. П. Григорьев, К. Я. Громов, Б. С. Джелепов, В. Звольска, А. В. Золотавин, М. Вейс и Ван Юн-юй. Распад двухчасового изотопа Lu^{168} 325

А. А. Гринберг, С. Р. Новиков и С. М. Рывкин. Новый эффект отрицательной фотопроводимости в магнитном поле 329

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

М. Ю. Бальшин и А. П. Дубровский. Некоторые вопросы гидростатического прессования порошков 332

Н. Д. Моргулис и Ю. П. Корчевой. Некоторые свойства цезиевой плазмы термоэлектронного преобразователя энергии 336

ХИМИЯ

О. Войтех и Викт. И. Спицын. Влияние органического растворителя на разделяющую способность α-оксинизомасляной кислоты 339

Ю. П. Егоров и Е. Д. Лубуж. О применении и.-к. спектров в области валентных колебаний CH к определению строения алканов, ароматических углеводородов и соединений, содержащих гетероатомы 342

Д. С. Жук, В. А. Кеппен и Н. А. Покатило. О взаимодействии циклогексена с концентрированной азотной кислотой 346

Л. Н. Комиссарова, Л. И. Юранова и В. Е. Плющев. О синтезе и термической устойчивости дигидратов оксинитратов циркония и гафния 350

В. К. Кусков и Г. Ф. Бебих. Новый метод синтеза оксиарилфосфиновых кислот 354

Б. М. Михайлов и В. А. Дорохов. Борорганические соединения. Комплексные соединения борана и фенилборана с диэтиламином и некоторые их превращения 356

Г. И. Никишин, В. Д. Воробьев и А. Д. Петров. Свободнорадикальное присоединение спиртов к акриловой кислоте и ее метиловому эфиру. Синтез γ-лактонов 360

А. В. Николаев и М. П. Михайлова. Диаграмма экстракции хлорного железа диэтиловым эфиром 364

О. А. Реутов и В. И. Соколов. Радиохроматография ртутноорганических соединений 366

А. Н. Родионов, Т. В. Талалаева, Д. Н. Шигорин и К. А. Кочешков. Исследование строения комплексов литийорганических соединений с простыми эфирами методом инфракрасных спектров 369

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Ю. Бабкин, А. В. Киселев и А. Я. Королев. Теплоты и энтропии адсорбции паров гексана и бензола на аэросилах с поверхностью, химически модифицированной триметилсилильными группами 373

В. Э. Вассерберг, А. А. Баландин и И. Р. Давыдова. Об образовании поверхностных радикалоподобных промежуточных форм при гетерогенном катализе 377

В. Н. Вилюнов. К теории эрозионного горения порохов 381

Л. А. Ловачев. К теории распространения пламени в системах с неразветвленными цепными реакциями 384

В. И. Мусихин и О. А. Есин. Коэффициенты диффузии ионов в расплавленных шлаках 388

С. А. Сафаров, А. И. Чернова и М. А. Проскурнин. О действии гамма-излучения на водные растворы тиофена 391

Д. С. Циклис и Ю. Н. Васильев. Поверхностное натяжение на границе между двумя газовыми фазами при высоких давлениях 394

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Ю. М. Бутт, А. А. Майер и Б. Г. Варшал. Устойчивость гидросульфоалюминатов кальция 398

А. М. Розен, В. А. Васильев, Г. П. Горшкова и А. И. Беззубова. О механизме процесса в насадочных колоннах с пульсацией 401

ГЕОГРАФИЯ

С. В. Бруевич и С. В. Люцарев. О содержании CO_2 в атмосфере над Тихим и Индийским океанами и в районе Черного моря 405

ГЕОЛОГИЯ *Стр.*

Б. П. Бархатов и Г. Г. Мельник. Нижний палеозой Памира и Дарваза . . . 408
Р. А. Биджиев и Ю. И. Минаева. К вопросу об источниках сноса в период формирования нижнеюрских континентальных отложений в Центральной Якутии (бассейн Амги) 412
А. Я. Дубинский и Л. А. Варданянц. Складчатый фундамент Ясенско-Ленинградской антиклинальной полосы в Северо-Западном Предкавказье . . 416
В. В. Закруткин. Об анабарских псевдотахилитах и их возрасте 419
И. С. Муравьев. Стратиграфия и фациальное строение верхнепермских отложений в бассейне среднего течения Печоры 421
М. С. Нагибина и Т. В. Молчанова. О структурном положении мезозойских гранитов в Монголо-Охотской зоне и прилегающих районах Станового хребта 424
А. З. Таземдинов. Некоторые данные из истории развития нижнепермских отложений на территории Татарии 428

ПЕТРОГРАФИЯ

Л. И. Горбунова. Распределение органического вещества во фракциях глин разного минерального состава. 432
Л. И. Карякин и А. Т. Зеленская. Изменение кварцевого порфира при нагревании 434
П. Ф. Сопко, В. И. Беляев и Г. В. Жиленков. Некоторые данные о магматических породах основного и ультраосновного состава в южной части Воронежской области и их металлогеническое значение 437

ГЕОХИМИЯ

М. А. Глаголева. К вопросу о влиянии солености бассейна на накопление элементов в его осадках 441

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

М. Ф. Нейбург. Новые данные о морфологии Pleuromeia Corda из нижнего триаса Русской платформы 445
С. Л. Троицкий. Современная и ископаемая Macoma baltica (L.) на побережье моря Лаптевых 449

ГИСТОЛОГИЯ

А. И. Брауде и Г. Е. Вайсберг. Об участии ретикуло-эндотелиальной системы в осуществлении биологического действия бактериальных полисахаридов 453
В. А. Яковлев, Л. К. Титова, А. А. Бронштейн и Я. А. Винников. Локализация и цитохимическая характеристика белков волосковых клеток кортиева органа в состоянии относительного покоя и в условиях звукового воздействия 456

ГЕНЕТИКА

Х. Гёринг, Т. А. Митченкова и М. Д. Барсукова. Преодоление самостерильности и депрессии потомства при инцухте ржи 460
Н. В. Цицин. Новые — ветвистые разновидности мягких пшениц 463

ГИДРОБИОЛОГИЯ

В. Н. Никитин. Влияние течений на количественное распределение донной фауны в Северо-Западной части Черного моря 465

МИКРОБИОЛОГИЯ

С. И. Алиханян, С. З. Миндлин, З. М. Зайцева и Н. В. Орлова. Получение неактивных мутантов Act. rimosus и образование антибиотика при их совместном культивировании 468

БИОФИЗИКА

С. В. Конев и М. А. Катибников. Поляризация ультрафиолетовой люминесценции кератина шерсти 472
Д. А. Франк-Каменецкий. Плазменные явления в полупроводниках и биологическое действие радиоволн 476

БИОХИМИЯ *Стр.*

В. И. Агол и Н. А. Граевская. К механизму действия антисыворотки на обмен в опухолевых клетках 479
М. Ф. Вялых и С. Е. Северин. Лабильные фосфорные соединения сердечной мышцы кроликов при стенозе аорты 483

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

И. В. Мосолов и Л. В. Мосолова. К вопросу о физиологической роли гиббереллина в растении 487

ЗООЛОГИЯ

А. В. Гусев. Живородящий моногенетический сосальщик из пресных вод Африки 490
О. М. Иванова-Казас. Эмбриологическая характеристика Pyrosomata fixata 494
И. В. Прокофьева. О роли различных беспозвоночных и позвоночных животных в питании птенцов некоторых лесных птиц 497

ФИЗИОЛОГИЯ

Я. А. Альтман. Роль слуховой коры в угнетении афферентной импульсации в слуховой системе при длительном звуковом раздражении . . . 500
Г. Н. Кассиль. О механизме действия малых доз адреналина на организм человека в условиях нормы и при некоторых поражениях диэнцефальной области 504
Г. Н. Сперанский и Ю. М. Пратусевич. Динамика реактивных потенциалов головного мозга у детей при блокаде адренореактивных систем центральных синапсов мозгового ствола 508

CONTENTS

MATHEMATICS *Pages*

S. J. Al'per. Approximation of analytic functions in the mean over a region . . 265
G. V. Badalian. Condition for the expansion of functions into a quasipower series outside of the fundamental interval 269
S. K. Godunov. No unique «blurring» of discontinuities in solutions to quasilinear systems 272
V. I. Zhegalov. Boundary value problem for a mixed type of equation of higher order. 274
J. I. Kanel'. Certain problems relative to some equations in the theory of burning 277
A. F. Lavrik. The number of k-twin primes lying on a segment of a given length 281
Iu. D. Maximov. Extension of the structural formula for convex single-valued functions to a multiply connected circular region 284
V. I. Semianistyi. Homogeneous functions and some problems of integral geometry in the spaces of constant curvature 288
P. E. Sobolevskii. Local and non-local theorems of existence for non-linear second-order parabolic equations 292
D. K. Faddeev. The group of divisor classes on some algebraic curves . . . 296
S. A. Chunikhin. On indexials of finite groups 299
A. S. Schwarz. Some notions connected with that of the genus of a fibrous space 301
S. D. Eidel'man, S. D. Ivasishen. Cauchy problem for a class of non-linear parabolic systems 304

CYBERNETICS AND THE REGULATION THEORY

G. N. Povarov. The use of cumulative network theory for qualitative analysis of circuits having finite conductances 308

FLUID MECHANICS

R. I. Soloukhin. Bubble mechanism of impact inflammation in liquids . . 311

THEORY OF ELASTICITY

L. M. Kurshin. Stability of wing bays when heated 313

PHYSICS *Pages*

Van I-tsiu. Chemical displacements of the magnetic resonance of fluorine nucleus in ionic crystals 317
L. F. Vereshchagin, A. A. Semerchan, N. N. Kuzin, S. V. Popova. Change of resistivity of some metals to 200 000 kG/cm² 320
S. N. Vernov, A. E. Chudakov, P. V. Vakulov, E. V. Gorchakov, Iu. I. Logachev, A. G. Nikolaev. Radiation measurements during the flight of the third space rocket 322
E. P. Grigoriev, K. J. Gromov, B. S. Dzhelepov, V. Zvol'ska, A. V. Zolotavin, M. Weiss, Van Iun-iui. Decay of Lu^{168}, a two-hour isotope 325
A. A. Grinberg, S. R. Novikov, S. M. Ryvkin. A new negative photoconduction effect in the magnetic field 329

TECHNICAL PHYSICS

M. Iu. Bal'shin, A. P. Dubrovskii. Some problems concerning the hydrostatic pressure of powders 332
N. D. Morgulis, Iu. P. Korchevoi. Some properties of the cesium plasma of a thermoelectron energy converter. 336

CHEMISTRY

O. Voitekh, Vikt. I. Spitsyn. The effect of an organic solvent on the separating ability of α-oxyisobutyric acid 339
Iu. P. Egorov, E. D. Lubuzh. The use of infrared spectra in the region of CH valency vibrations for determining the structure of alkanes, aromatic hydrocarbons and compounds containing heteroatoms 342
D. S. Zhuk, V. A. Keppen, N. A. Pokatilo. Interaction between cyclohexene and concentrated nitric acid 346
L. N. Komissarova, L. I. Iuranova, V. E. Plushchev. Synthesis and thermal stability of the dihydrates of zirconium and hafnium oxynitrates . . . 350
V. K. Kuskov, G. F. Bebich. A new method of synthesizing oxyarylphosphinic acids 354
B. M. Mikhailov, V. A. Dorokhov. Organoboron compounds. Complex compounds of phenylborone with diethylamine and some of their transformations 356
G. I. Nikishin, V. D. Vorobiev, A. D. Petrov. Free-radical addition of alcohols to acrylic acid and its methyl ether. The synthesis of γ-lactones . . . 360
A. V. Nikolaev, M. P. Mikhailova. Diagram of ferric chloride extraction by diethyl ether 364
O. A. Reutov, V. I. Sokolov. Radiochromatography of organomercury compounds 366
A. N. Rodionov, T. V. Talalaeva, D. N. Shigorin, K. A. Kocheshkov. The use of infrared spectra in studying the structure of complexes formed by organolithium compounds with simple ethers 369

PHYSICAL CHEMISTRY

I. Iu. Babkin, A. V. Kiselev, A. J. Korolev. The heats and entropies of hexane and benzene vapour adsorption on acrosil surfaces modified by trimethylsilyl groups 373
V. E. Wasserberg, A. A. Balandin, I. R. Davydova. Formation of intermediate radical-like surface forms in heterogeneous catalysis 377
V. N. Viliunov. On theory of the erosion burning of powders 381
L. A. Lovachev. On the theory of flame propagation in systems with no branching chain reactions 384
V. I. Musikhin, O. A. Esin. Diffusion coefficients of ions in molten slags . . 388
S. A. Safarov, A. I. Chernova, M. A. Proskurnin. The effect of γ-radiation on the aqueous solutions of thiophene 391
D. S. Tsiklis, Iu. N. Vasiliev. Surface tension at the interface between two gaseous phases at high pressure 394

CHEMICAL TECHNOLOGY

Iu. M. Butt, A. A. Meier, B. G. Varshal. Stability of calcium hydrosulphoaluminates 398
A. M. Rozen, V. A. Vasiliev, G. P. Gorshkova, A. I. Bezzubova. On the mechanism of the process in packed columns with pulsation 401

GEOGRAPHY *Pages*

S. V. Bruevich, S. V. Lutsarev. On the content of CO_2 in the atmosphere above the Pacific and the Indian ocean, and in the region of the Black Sea . . 405

GEOLOGY

B. P. Barkhatov, G. G. Mel'nik. The Lower Paleozoic of the Pamirs and the Darvaz 408

R. A. Bidzhiev, Iu. I. Minaeva. A contribution to the study of the sources of transported material at the period of formation of continental deposits in Central Yakutia (in the basin of the Amga river) 412

A. J. Dubinskii, L. A. Vardanianz. The folded basement of the Yasensko-Leningrad anticlinal line in the North-West Ciscaucasia 416

V. V. Zakrutkin. On the Anabar pseudotachylites, and their age 419

I. S. Murav'ev. The stratigraphic and facial structure of Upper Permian deposits in the basin of the mid-channel of the Pechora river 421

M. S. Nagibina, T. V. Molchanova. On the structural position of Mesozoic granites in the Mongolian-Okhotsk zone and the adjacent regions of the Stanovoy mountain ridge 424

A. Z. Tazetdinov. Certain data from the development history of Lower-Permian Deposits within the territory of Tataria 428

PETROGRAPHY

L. I. Gorbunova. Distribution of organic matter in argillaceous facies of different mineralogical composition 432

L. I. Kariakin, A. T. Zelenskaia. Alteration of quartz porphyry in response to heating 434

P. F. Sopko, V. I. Beliaev, G. V. Zhilenkov. Certain data on the magmatic rocks of basic and ultrabasic composition in the southern part of the Voronezh region, and their metallogenetic role 437

GEOCHEMISTRY

M. A. Glagoleva. On the effect of the basin's salinity on the accumulation of chemical elements in its sediments 441

PALEONTOLOGY

M. F. Neiburg. Recent data on the morphology of Pleuromeia Corda from the Lower Triassic of the Russian platform 445

S. L. Troitskii. Recent and fossil Macoma baltica (L.) on the littoral of the Laptev sea 449

HISTOLOGY

A. I. Braude, G. E. Waissberg. On the participation of the reticulo-endothelial system in the production of the biological effect of bacterial polysaccharides 453

V. A. Iakovlev, L. K. Titova, A. A. Bronstein, J. A. Vinnikov. Localization and cytochemical description of proteins of thread-like cells of Corti's organ under conditions of relative rest or acoustic stimulation 456

GENETICS

Ch. Hōring, T. A. Mitchenkova, M. D. Barsukova. The overcoming of self-sterility and depression in the progeny in the case of inbreeding in rye 460

N. V. Zizin. New—ramifying varieties of soft wheats 463

HYDROBIOLOGY

W. N. Nikitin. The effect of currents on the quantitative distribution of bottom fauna in the north-western areas of the Black Sea 465

MICROBIOLOGY

S. I. Alikhanian, S. Z. Mindlin, Z. M. Zaitseva, N. V. Orlova. The production of inactive mutants of Actinomyces rimosus, and the formation of an antibiotic, accompanying their cultivation 468

BIOPHYSICS

S. V. Konev, M. A. Katibnikov. Polarization of the ultraviolet luminescence of keratin from wool 472

D. A. Frank-Kamenetskii. Plasmic phenomena in semiconductors, and the biological effect of radio-waves 476

BIOCHEMISTRY *Pages*

V. I. Agol, N. A. Graevskaia. On the mode of action of antiserum on the exchange in tumoral cells 479

M. F. Vialykh, S. E. Severin. Labile phosphoric compounds of the cardiac muscle in rabbits affected with aortal stenosis 483

PLANT PHYSIOLOGY

I. V. Mosolov, L. V. Mosolova. A contribution to the problem as to the physiological role of gibberelline in plants 487

ZOOLOGY

A. V. Gusev. A viviparous monogenetic trematode from fresh-water basins of Africa 490
O. M. Ivanova-Kazas. An embryological description of Pyrosomata fixata . . 494
I. V. Prokofieva. On the role of different invertebrates and vertebrates in the diet of the young of certain forest birds 497

PHYSIOLOGY

J. A. Al'tman. The role of the acoustic cortex in the suppression of afferent in pulsation in the acoustic system in the case of prolonged sound stimulation 500
G. N. Kassil'. On the mode of action of small doses of adrenalin on the organism of man both under normal conditions and in the case of certain injuries of the diencephalic region 504
G. N. Speranskii, Iu. M. Pratusevich. Dynamics of reaction potentials of the encephalon in children in the case of blocking of the adrenoreactive system of central synapses of the brain stem 508

Т-00005 Подписано к печати 6/I 1961 Тираж 5100 экз. Зак. 1167
Формат бумаги 70×108 1/16. Бум. л. 8 Печ. л. 21,9+3 вкл. Уч.-изд. л. 22,8

2-я типография Издательства Академии наук СССР, Москва, Шубинский пер., 10

Digitized by the Internet Archive
in 2023

https://archive.org/details/rossiiskaya-akademiya-nauk-doklady_1961_136_2

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

МАТЕМАТИКА

С. Я. АЛЬПЕР

О ПРИБЛИЖЕНИИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ В СРЕДНЕМ ПО ОБЛАСТИ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 1 VIII 1960)

Рассмотрим класс функций H_p' $(p \geqslant 1)$, аналитических в ограниченной односвязной области D, для которых

$$\|f(z)\|_D = \left\{\iint\limits_D |f(z)|^p \, d\sigma_z\right\}^{1/p} < \infty, \quad z = x + iy, \quad d\sigma_z = dx\,dy. \tag{1}$$

Для некоторых типов областей, принадлежащих классу Каратеодори, мы установим связь между интегральным модулем непрерывности функции $f(z) \in H_p'$ в D

$$\omega_p(\delta, f) = \sup_{|h| \leqslant \delta} \left\{\iint\limits_D |f(z+h) - f(z)|^p \, d\sigma_z\right\}^{1/p}, \tag{2}$$

$f(z) = 0$ вне D, и ее наилучшим приближением в среднем $\rho_n^{(p)}(f, D)$ полиномами n-й степени, которое определяется как точная нижняя граница чисел

$$\left\{\iint\limits_D |f(z) - Q_n(z)|^p \, d\sigma_z\right\}^{1/p}$$

по всевозможным полиномам $Q_n(z)$ n-й степени.

Мы будем пользоваться неравенством

$$\left\{\iint\limits_D d\sigma_z \left[\int_a^b |F(z, u)| \, du\right]^p\right\}^{1/p} \leqslant \int_a^b du \left[\iint\limits_D |F(z, u)|^p \, d\sigma_z\right]^{1/p}, \tag{3}$$

которое справедливо, когда $F(z, u)$ определена для любой пары точек (z, u), $z \in D$, $a \leqslant u \leqslant b$, и интегралы существуют. Его можно получить тем же методом, которым устанавливается обобщенное неравенство Минковского ([1]) для функции двух вещественных переменных, определенной в прямоугольнике.

1°. Приведем сначала один результат для функций класса H_p' в круге $|z| < 1$, являющийся аналогом известных теорем Харди и Литтльвуда.

Теорема 1. *Для того чтобы функция $f(z)$ класса H_p' в круге $|z| < 1$ удовлетворяла условию*

$$\left\{\iint\limits_{|z|<1} |f(re^{i(\vartheta+\tau)}) - f(re^{i\vartheta})|^p \, r\,dr\,d\vartheta\right\}^{1/p} \leqslant A_1 |\tau|^\alpha, \tag{4}$$

$0 < \alpha \leqslant 1$, $p \geqslant 1$, *необходимо и достаточно, чтобы выполнялось неравенство,*

$$\left\{\int_0^{2\pi}\int_0^{\rho} |f'(re^{i\vartheta})|^p \, r\,dr\,d\vartheta\right\}^{1/p} \leqslant \frac{A_2}{(1-\rho)^{1-\alpha}}, \quad 0 < \rho < 1. \tag{5}$$

Заметим, что здесь и в дальнейшем постоянные A с индексами не зависят от τ, ρ, n, δ. Дальше в этом пункте рассматривается область D, ограниченная аналитической кривой Жордана.

Теорема 2. *Если* $f^{(m)}(z) \in H_p'$ *в* D $(p \geqslant 1)$ *и* $\omega_p(\delta, f^{(m)}) \leqslant A_3\delta^\alpha$, $0 < \alpha \leqslant 1$, *то* $\rho_n^{(p)}(f, D) \leqslant A_4 n^{-m-\alpha}$ *для всех натуральных* $n \geqslant 1$; *здесь* m *целое* $\geqslant 0$.

Наметим ход доказательства для случая $m = 0$ и области D, совпадающей с кругом $|z| < 1$. Из интегральной формулы Коши имеем для $|z| \leqslant \rho$, $\rho < 1$

$$f'(z) = \frac{1}{2\pi i}\int_{L_\rho} \frac{f(\zeta) - f(z)}{(\zeta - z)^2}\, d\zeta,$$

где L_ρ — окружность $|\zeta - z| = {}^1/_2(1 - \rho)$; полагая $\zeta - z = u = {}^1/_2(1 - \rho)\, e^{i\vartheta}$, получим на основании (3)

$$\left\{\iint\limits_{|z|\leqslant\rho} |f'(z)|^p\, d\sigma_z\right\}^{1/p} \leqslant \frac{1}{\pi}\left\{\iint\limits_{|z|\leqslant\rho} d\sigma_z\left[\int_0^{2\pi} \frac{|f(z+u) - f(z)|}{1-\rho}\, d\vartheta\right]^p\right\}^{1/p} \leqslant$$

$$\leqslant \frac{1}{\pi(1-\rho)}\int_0^{2\pi} d\vartheta\left\{\iint\limits_{|z|\leqslant\rho} |f(z+u) - f(z)|^p\, d\sigma_z\right\}^{1/p}.$$

Из условия теоремы вытекает оценка

$$\left\{\iint\limits_{|z|\leqslant\rho} |f'(z)|^p\, d\sigma_z\right\}^{1/p} \leqslant \frac{A_5}{(1-\rho)^{1-\alpha}};$$

отсюда с помощью теоремы 1 следует

$$\left\{\iint\limits_{|z|<1} |f(re^{i(\vartheta+\tau)}) - f(re^{i\vartheta})|^p\, r\, dr\, d\vartheta\right\}^{1/p} \leqslant A_6|\tau|^\alpha.$$

Доказательство завершается, если мы образуем функцию

$$P_n(z) = \frac{3}{2\pi n(2n^2+1)}\int_{-\pi}^{\pi} f(re^{i\varphi})\left[\frac{\sin n\frac{\varphi - \vartheta}{2}}{\sin\frac{\varphi-\vartheta}{2}}\right]^4 d\varphi, \quad z = re^{i\vartheta},$$

которая является многочленом степени $\leqslant 2n - 2$, используем неравенство (3) и оценки из доказательства теоремы Джексона. Отметим, что при $p > 1$ и условии $\omega_p(\delta, f) \leqslant A_7\delta^\alpha$, $0 < \alpha \leqslant 1$, в круге $|z| < 1$ справедлива оценка $\|f(z) - S_n(z)\|_{|z|<1} < A_8 n^{-\alpha}$, где $S_n(z) = \sum_{k=0}^{n} a_k z^k$ — частная сумма ряда Тэйлора для $f(z)$.

Обратная теорема о приближении в среднем основана на следующей лемме.

Лемма 1. *Если* $P(z)$ — *многочлен* n-*й степени, то*

$$\|P'(z)\|_D \leqslant nH\|P(z)\|_D,$$

где постоянная H *зависит только от области* D *и* $p \geqslant 1$.

Теорема 3. *Если для всех натуральных* $n \geqslant 1$ *выполняется неравенство* $\rho_n^{(p)}(f, D) \leqslant A_9 n^{-m-\alpha}$, *где* m *целое* $\geqslant 0$, $0 < \alpha \leqslant 1$, *то* $f^{(m)}(z) \in H_p'$ *в области* D *и выполняются неравенства*

$$\omega_p(\delta, f^{(m)}) \leqslant A_{10}\delta^\alpha \qquad \text{при } 0 < \alpha < 1,$$
$$\omega_p(\delta, f^{(m)}) \leqslant A_{11}\delta(1 + |\ln\delta|) \quad \text{при } \alpha = 1.$$

2⁰. Можно установить связь между наилучшим приближением $\rho_n^{(p)}(f, D)$ в среднем по области и интегральным условием Липшица для $f(z)$ на границе C области D; эту границу мы снова предполагаем аналитической кривой Жордана. Будем говорить, что $f(z) \in L_p(m, \alpha)$ на C, если $f^{(m)}(z)$ принадлежит классу E_p в смысле В. И. Смирнова в D и

$$\left\{\int_0^l |F(s+\tau) - F(s)|^p \, ds\right\}^{1/p} \leqslant A_{12} |\tau|^\alpha,$$

где $F(s) = f^{(m)}[z(s)]$, $z = z(s)$ — уравнение линии C, s — длина переменной дуги на C, l — длина кривой C, m целое $\geqslant 0$, $0 < \alpha \leqslant 1$.

Теорема 4. *Для того чтобы* $f(z) \in L_p(m, \alpha)$, $p \geqslant 1$, $0 < \alpha < 1$, *необходимо и достаточно, чтобы выполнялось неравенство*

$$\rho_n^{(p)}(f, D) \leqslant A_{13} n^{-m-\alpha-1/p} \text{ для } n \geqslant 1.$$

Эта теорема теряет смысл, если $\rho_n^{(p)}(f, D) \leqslant A_{11} n^{-\gamma}$, $0 < \gamma \leqslant 1/p$. В этом случае справедлива:

Теорема 5. *Условие* $\rho_n^{(p)}(f, D) \leqslant A_{15} n^{1-\alpha-1/p}$, *где* $1 - 1/p < \alpha < 1$, $p \geqslant 1$, *является необходимым и достаточным для того, чтобы функция* $\int_z f(t)\, dt$, $a \in D$, *входила в класс* $L_p(0, \alpha)$ *на* C.

Для частного случая $p = 2$ теоремы 4 и 5 были установлены в работе [2].

3⁰. Пусть теперь D обозначает произвольную ограниченную односвязную область с односвязным дополнением. Используя некоторые результаты и идеи С. Н. Мергеляна [3] в соответствующих вопросах теории равномерного приближения, мы установим оценку сверху для $\rho_n^{(p)}(f, D)$.

Для функции $f(z) \in H_p'$ $(p > 1)$ в области D образуем функцию

$$\Phi_\delta(z) = \iint_{|\zeta - z| < 1} f(\zeta) K_\delta(|\zeta - z|)\, d\xi\, d\eta, \quad \zeta = \xi + i\eta; \tag{6}$$

здесь δ — фиксированное число, $0 < \delta < 1$,

$$K_\delta(r) = \frac{3}{\pi\delta^2}\left(1 - \frac{r}{\delta}\right) \text{ для } 0 < r \leqslant \delta, \quad K_\delta(r) = 0 \text{ для } r > \delta.$$

Лемма 2. *Функция* $\Phi_\delta(z)$ *непрерывна на всей плоскости,* $\Phi_\delta(z) = f(z)$ *на множестве* D_δ *точек* D, *расстояние которых до границы* C *области* D *больше* δ, $\|f(z) - \Phi_\delta(z)\|_{D'} \leqslant 2\omega_p(\delta, f)$ *для любой конечной области* D', $\|\Psi_\delta(z)\|_{D'} \leqslant 24\omega_p(\delta, f)/\delta$, *где* $\Psi_\delta(z) = (\partial U_\delta/\partial x - \partial V_\delta/\partial y) + i(\partial U_\delta/\partial y + \partial V_\delta/\partial x)$; *здесь* $U_\delta(z) = \operatorname{Re}\Phi_\delta(z)$, $V_\delta(z) = \operatorname{Im}\Phi_\delta(z)$, $\omega_p(\delta, f)$ *определяется согласно* (2) *в области* D.

Лемма 3. *Пусть* $F(z)$ — *аналитическая функция на множестве* D_δ, *непрерывная в круге* K *с центром в некоторой точке* $z_0 \in D$ *и радиусом* $2d$, *где* d — *диаметр области* D. *Если частные производные от* $u(z) = \operatorname{Re} F(z)$, $v(z) = \operatorname{Im} F(z)$ *по* x *и* y *суммируемы в степени* $p > 1$ *по кругу* K *и* $\|\psi(z)\|_K \leqslant M$, *где* $\psi(z) = (u_x' - v_y') + i(u_y' + v_x')$, *то существует полином* $P(z)$ *такой, что* $\|F(z) - P(z)\|_D < H_1 M\delta$, *где* H_1 — *абсолютная постоянная.*

Заметим, что доказательство леммы 3 основано на формуле

$$F(z) = \frac{1}{2\pi i}\int_\Gamma \frac{F(\zeta)}{\zeta - z}\, d\zeta - \frac{1}{2\pi}\iint_\Delta \frac{\psi(\zeta)}{\zeta - z}\, d\xi\, d\eta,$$

которую можно доказать при условии, что $\psi(z)$ суммируема в степени $p > 1$ по области D, $F(z)$ непрерывна в замыкании Δ, а граница Γ области Δ —

гладкая кривая $z = z(s)$ (s — длина дуги на Γ), для которой

$$\int_0^c j(u)\, u^{-1} du < \infty, \tag{7}$$

где $j(u)$ — модуль непрерывности $z'(s)$. Доказательство этой формулы известно ([4]) при $p > 2$ для области с произвольной жордановой границей.

Пусть область D_R ограничена линией C_R, являющейся образом окружности $|w| = R > 1$ при однолистном отображении $w = \Phi(z)$ дополнения к D на $|w| > 1$, $\Phi(\infty) = \infty$.

Лемма 4. *Если* $S(z) \in H_p'$ $(p > 1)$ *в области* D_R $(R > 1)$ *и* $\| S(z) \|_{D_R} \leqslant M$, *то для* $n \geqslant 1$

$$\rho_n^{(p)}(S, D) \leqslant BMn^9 / R^n \tag{8}$$

для всякого R, $1 < R \leqslant R_0$, *где константа* B *зависит только от* R_0.

Пусть $d(\zeta, \mu)$ — расстояние точки ζ на границе C области D до линии C_R при $R = 1 + \mu$ и $d(\mu) = \sup_{\zeta \in C} d(\zeta, \mu)$ — функция, введенная в работе ([3]). С помощью последних трех лемм устанавливается следующая теорема:

Теорема 6. *Если* D — *ограниченная односвязная область с односвязным дополнением и* $f(z) \in H_p'$ $(p > 1)$ *в области* D, *то для всех натуральных* $n \geqslant 1$

$$\rho_n^{(p)}(f, D) \leqslant B_1 \omega_p \left[d\left(\frac{10 \ln n}{n}\right), f \right], \tag{9}$$

где постоянная B_1 *не зависит от* n.

Отметим частные случаи этой теоремы.

1. *Если граница области* D — *гладкая кривая с непрерывно вращающейся касательной, то для* $n \geqslant 1$ *и любого* $\varepsilon > 0$

$$\rho_n^{(p)}(f, D) \leqslant B_2 \omega_p \left(\frac{1}{n^{1-\varepsilon}}, f \right),$$

где постоянная B_2 *зависит от* ε, *но не зависит от* n.

2. *Если для гладкой границы области* D *выполнено условие* (7), *то*

$$\rho_n^{(p)}(f, D) \leqslant B_3 \omega_p \left(\frac{\ln n}{n}, f \right)$$

для $n \geqslant 1$, *где постоянная* B_3 *не зависит от* n.

Ростовский-на-Дону государственный университет

Поступило 22 VIII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. Г. Харди, Д. Е. Литтльвуд, Г. Полиа, Неравенства, 1948. [2] J. L. Walsh, Proc. Am. Math. Soc., 10, № 2, 273 (1959). [3] С. Н. Мергелян, УМН, 7, № 2 (48), 31 (1952). [4] И. Н. Векуа, Обобщенные аналитические функции. 1959.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

МАТЕМАТИКА

Г. В. БАДАЛЯН

УСЛОВИЕ РАЗЛОЖИМОСТИ ФУНКЦИЙ В КВАЗИСТЕПЕННОЙ РЯД ВНЕ ОСНОВНОГО ПРОМЕЖУТКА

(Представлено академиком М. В. Келдышем 19 VII 1960)

В работе [1] установлено условие разложимости функций в квазистепенной ряд

$$\varphi(t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \omega_n\left(\frac{t}{u}, \gamma\right), \tag{1}$$

где $t \in (0, u]$, $\omega_0\left(\frac{t}{u}, \gamma\right) = 1$,

$$\omega_n\left(\frac{t}{u}, \gamma\right) = \prod_{\nu=1}^{n} \gamma_\nu \cdot u^{-\gamma_n} \int_u^t t_1^{\gamma_1 - 1} dt_1 \int_u^{t_1} t_2^{\gamma_2 - \gamma_1 - 1} dt_2 \cdots \int_u^{t_{n-1}} t_n^{\gamma_n - \gamma_{n-1} - 1} dt_n; \tag{2}$$

$$a_0 = \varphi(u), \quad a_n = \frac{u^{\gamma_{n-1}+1} \varphi_n(u)}{\prod_{\nu=1}^{n} \gamma_\nu}, \quad \nu = 1, 2, \ldots;$$

$$\varphi_1(u) = \varphi'(u), \quad \varphi_{k+1}(u) = \left(\frac{\varphi_k(u)}{u^{\gamma_k - \gamma_{k-1} - 1}}\right)', \quad k = 1, 2, \ldots; \tag{3}$$

$$0 = \gamma_0 < \gamma_1 \leqslant \gamma_2 \leqslant \ldots \leqslant \gamma_n \leqslant \ldots, \quad \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\gamma_\nu} = \infty.$$

В настоящей работе рассматривается вопрос разложения функций в сходящийся ряд (1), но только для значений $t > u$; этот промежуток мы называем неосновным промежутком.

Определение. Условимся говорить, что

$$\varphi(t) \in C^*_{\{\prod_1^n \gamma_\nu\}}([u, A]), \quad 0 < u < A < \infty,$$

если $\varphi(t)$ бесконечно дифференцируема и

$$|\varphi_n(t)| \leqslant C \prod_{\nu=1}^{n} \gamma_\nu t^{-\gamma_{n-1}-1}, \quad t \in [u, A], \tag{4}$$

$\varphi_n(t)$ определено в (3), $C > 0$ — абсолютная постоянная.

Оказывается, что условия разложимости функций в ряд (1) в основном промежутке $(0, u]$ существенно отличаются от условий разложимости вне основного промежутка, что вытекает из следующих теорем.

Теорема 1. *Для всякой функции*

$$\varphi(t) \in C^*_{\{\prod_1^n \gamma_\nu\}}([u, A]), \quad t \in [u, A], \quad 0 < u < A,$$

справедливо неравенство

$$|R_n(u, t)| \leqslant c\omega_n\left(\frac{t}{u}, \gamma\right), \tag{5}$$

где

$$R_n(u, t) = \varphi(t) - \sum_{k=0}^{n-1} a_k \omega_k\left(\frac{t}{u}, \gamma\right). \tag{6}$$

Рассмотрим последовательности чисел

$$0 = \alpha_0 < \alpha_1 < \alpha_2 < \ldots, \qquad 0 = \beta_0 < \beta_1 < \beta_2 < \ldots, \quad \beta_\nu \leqslant \alpha_\nu, \quad \nu = 1, 2, \ldots \tag{7}$$

и составим функции $\omega_n\left(\frac{t}{u}, \alpha\right)$, $\omega_n\left(\frac{t}{u}, \beta\right)$.

Теорема 2. *При $t > u$ справедливы неравенства*

$$\prod_{\nu=1}^{n} \frac{\alpha_\nu}{\beta_\nu} G_n(1)\, \omega_n\left(\frac{t}{u}, \beta\right) \leqslant \omega_n\left(\frac{t}{u}, \alpha\right) \leqslant \prod_{\nu=1}^{n} \frac{\alpha_\nu}{\beta_\nu} G_n\left(\frac{t}{u}\right)\left(\frac{t}{u}\right)^{-\beta_n} \omega_n\left(\frac{t}{u}, \beta\right), \tag{8}$$

где $\{\alpha_\nu\}$, $\{\beta_\nu\}$ определены в (7),

$$G_n(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_C \prod_{\nu=1}^{n-1} \frac{z + \beta_\nu}{z + \alpha_\nu} \frac{x^{-\zeta} d\zeta}{z + \alpha_n},$$

простой контур C охватывает окрестности нулей знаменателя подынтегральной функции.

Следствие. В условиях теоремы 2 справедливы неравенства

$$\prod_{\nu=1}^{n} \frac{\alpha_\nu}{\beta_\nu} \omega_n\left(\frac{t}{u}, \beta\right) \leqslant \omega_n\left(\frac{t}{u}, \alpha\right) \leqslant \prod_{\nu=1}^{n} \frac{\alpha_\nu}{\beta_\nu} \prod_{\nu=1}^{n-1} \frac{\alpha_n - \beta_\nu}{\alpha_n - \alpha_\nu} \left(\frac{t}{u}\right)^{\alpha_n - \beta_n} \omega_n\left(\frac{t}{u}, \beta\right). \tag{9}$$

При помощи неравенств (5) и (9) доказываются:

Теорема А. Пусть

$$\varphi(t) \in C^*_{n, \{\prod \gamma_\nu\}_1}([u, v]),$$

$$0 = \gamma_0 < \gamma_1 < \gamma_2 < \ldots, \quad \gamma_\nu \leqslant \omega\nu, \quad \omega > 0,$$

$$\prod_{\nu=1}^{n} \frac{\gamma_\nu}{\omega\nu}\left[\left(\frac{v}{u}\right)^{\omega} - 1\right]^n \to 0, \quad \textit{когда} \quad n \to \infty. \tag{10}$$

Тогда ряд

$$\varphi(t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \omega_n\left(\frac{t}{u}, \gamma\right)$$

сходится равномерно для всех $t \in [u, v]$.

Теорема В. *Пусть*

$$\varphi(t) \in C^*_{n, \{\prod \gamma_\nu\}_1}([u, v]),$$

$$\gamma_0 = 0, \quad \gamma_\nu \geqslant \omega\nu, \quad \omega > 0,$$

$$\lim_{n\to\infty} \prod_{\nu=1}^{n} \frac{\gamma_\nu}{\omega\nu} \prod_{\nu=1}^{n-1} \frac{\gamma_n \omega\nu}{\gamma_n - \gamma_\nu} \left(\frac{v}{u}\right)^{\gamma_n - \omega n} \left[\left(\frac{v}{u}\right)^{\omega} - 1\right]^n = 0. \tag{11}$$

Тогда ряд

$$\varphi(t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \omega_n\left(\frac{t}{u}, \gamma\right)$$

сходится равномерно на всем $[u, v]$.

Замечание. Теоремы A и B показывают, что с увеличением быстроты роста последовательности $\{\gamma_\nu\}$ промежуток сходимости $[u, v]$ ряда (1), вообще говоря, суживается, и есть основание полагать, что при достаточно быстром росте $\{\gamma_\nu\}$ ряд (1) может сходиться только в точке $t = u$.

Что на самом деле это так и что достаточные условия, приведенные в теоремах A и B, существенно (в смысле описания явления) не могут быть уточнены, доказывается следующими предложениями.

Теорема A_1. *В условиях теоремы* A *существует функция* $\varphi(t)$, *для которой при*

$$\frac{1}{n}\prod_{\nu=1}^{n-1}\frac{|\mu-\gamma_\nu|}{\omega n-\gamma_\nu}\left(\frac{v_1}{u}\right)^{\omega n}\left[\left(\frac{v_1}{u}\right)^{\omega}-1\right]^n>c>0, \tag{12}$$

где $u < v_1 < v$, μ — *некоторое число, ряд*

$$\varphi(t)=\sum_{n=0}^{\infty}a_n\omega_n\left(\frac{t}{u},\gamma\right)$$

расходится для всех $t \in [v_1, v]$.

Теорема B_1. *В условиях теоремы* B *существует функция* $\varphi(t)$ *такая, что при*

$$\gamma_0=0,\quad \gamma_\nu\geqslant\omega(\nu+1),\quad \omega>0,\quad \nu=1,2,\ldots;$$
$$\frac{1}{n}\prod_{\nu=1}^{n-1}\frac{|\mu-\gamma_\nu|}{\omega\nu}\left[\left(\frac{v_1}{u}\right)^{\omega}-1\right]^n>c>0$$

ряд

$$\varphi(t)=\sum_{n=0}^{\infty}a_n\omega_n\left(\frac{t}{u},\gamma\right)$$

расходится для всех $t \in [v_1, v]$.

Теорема B_1'. *В условиях теоремы* B *при*

$$\lim_{\nu\to\infty}\frac{\gamma_\nu}{\nu}=\infty$$

существует функция $\varphi(t)$ *такая, что ряд*

$$\varphi(t)=\sum_{n=0}^{\infty}a_n\omega_n\left(\frac{t}{u},\gamma\right)$$

расходится для всех $t > u$.

Институт математики и механики
Академии наук АрмССР

Поступило
21 V 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. В. Бадалян, Изв. АН АрмССР, **6**, № 5—6 (1953).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

МАТЕМАТИКА

С. К. ГОДУНОВ

О НЕЕДИНСТВЕННОМ «РАЗМАЗЫВАНИИ» РАЗРЫВОВ В РЕШЕНИЯХ КВАЗИЛИНЕЙНЫХ СИСТЕМ

(Представлено академиком М. В. Келдышем 30 VI 1960)

Речь в этой заметке будет идти о теории обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих «размазывание» разрывов в квазилинейных гиперболических системах. Чтобы такое размазывание осуществить, мы должны нули в правой части системы

$$\frac{\partial F_i(q_1, q_2, \ldots, q_n)}{\partial t} + \frac{\partial G_i(q_1, q_2, \ldots, q_n)}{\partial x} = 0 \qquad (1)$$

заменить на вязкие члены $\frac{\partial}{\partial x}\left(\varepsilon \sum b_{ik} \frac{\partial q_k}{\partial x}\right)$. Обыкновенные уравнения получатся, если искать решения вида $q_j = q_j\left(\frac{t-\alpha x}{\varepsilon}\right) = q_j(\tau)$.

И. М. Гельфанд поставил в [1] задачу изучения этих уравнений. Мы покажем, что могут существовать вполне разумные $\|b_{ik}\|$, при которых решение, описывающее размазанный разрыв (ударную волну), не будет единственным.

Рассмотрим систему

$$\frac{\partial L_{q_i}}{\partial t} + \frac{\partial L^1_{q_i}}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\varepsilon \sum b_{ik} \frac{\partial q_k}{\partial x}\right), \qquad (2)$$

где

$$L = q_1^2 + 3q_2^2 + 5q_3^2 + 2e^{q_1} + 4e^{q_2} + 6e^{q_3},$$
$$L^1 = q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 + e^{q_1} + e^{q_2} + e^{q_3}.$$

Легко проверить, что эта система при $\varepsilon = 0$ является гиперболической. Для обеспечения эволюционности (по линейному приближению) системы (2) с $\varepsilon > 0$, достаточно потребовать положительной определенности $\|b_{ik}\|$. Будем у (2)' искать решения вида $q_i = q_i(\tau)$ $\left(\tau = \frac{t-\alpha x}{\varepsilon}\right)$. Уравнения для $q_i(\tau)$ с использованием имеющихся у них первых интегралов могут быть приведены к виду:

$$\Lambda_{q_i} = -\alpha^2 D_{\sigma_i},$$
$$dq_i = -\sigma_i d\tau.$$

Здесь

$\Lambda = L - \alpha L^1 - A_1 q_1 - A_2 q_2 - A_3 q_3$; $D = \frac{1}{2}\sum b_{ik}\sigma_i\sigma_k$; A_1, A_2, A_3 — постоянные интегрирования.

Траектории, определяемые в пространстве (q_1, q_2, q_3) уравнениями (3), ортогональны в смысле метрики, задаваемой формой D, к поверхностям уровня функции Λ. Движение по этим траекториям происходит в

сторону возрастания Λ при росте τ. Размазанным разрывам отвечают $q_i(\tau)$, стремящиеся к конечным пределам при $\tau \to \pm\infty$. Нетрудно убедиться, что эти пределы являются стационарными точками функции $\Lambda(q_1, q_2, q_3)$.

В нашем примере мы положим $\alpha = {}^7/_2$, $A_1 = -{}^3/_2$, $A_2 = 0$, $A_3 = {}^1/_2$.

Стационарные точки Λ имеют координаты $q_1 = 0$, $q_3 = 0$, а q_2 находится из уравнения ${}^1/_2 e^{q_2} - q_2 - 1 = 0$, имеющего два корня (большему q_2 отвечает меньшее значение Λ). Легко убедиться, что поверхности $\Lambda = \text{const}$ при Λ, большем или меньшем обоих критических значений, гомеоморфны плоскости.

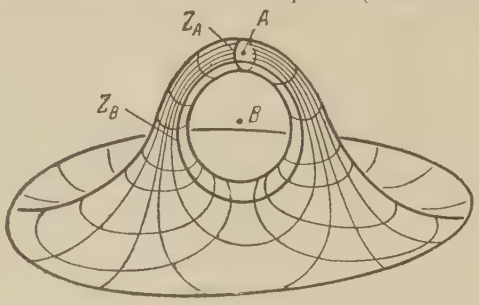


Рис. 1

Так как топологическая структура поверхностей уровня может меняться только при прохождении Λ через критические значения, то для всех Λ, заключенных между критическими, она будет одинакова. Структура типичной такой поверхности изображена на рис. 1. Точки A и B—критические для Λ, причем A расположена «внутри ручки» (при $\Lambda < \Lambda_0$), а B — «вне ручки» (при $\Lambda > \Lambda_0$). Структура поверхностей уровня вблизи точки A изображена на рис. 2. Линии, ортогональные к поверхностям уровня и выходящие из A в сторону возрастания Λ, высекают на каждой из поверхностей с $\Lambda_B > \Lambda > \Lambda_A$ одномерный замкнутый цикл Z_A, охватывающий ручку так, как это показано на рисунках.

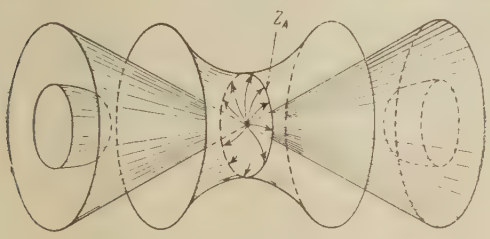


Рис. 2

Структура точки B аналогична структуре A. Интересующие нас ортогональные траектории, выходящие из B, высекают на $\Lambda = \text{const}$ $(\Lambda_B > \Lambda > \Lambda_A)$ цикл Z_B, расположенный так, как это показано на рис. 1. Ясно, что Z_A и Z_B пересекаются, т. е. существует по крайней мере одна траектория, соединяющая точки A и B. Однако эта траектория может быть и неединственной.

В самом деле, выбрав Λ_1 и Λ_2 $(\Lambda_B > \Lambda_1 > \Lambda_2 > \Lambda_A)$ и изменив метрику D в области $\Lambda_1 > \Lambda > \Lambda_2$, можно добиться того, чтобы цикл Z_A на $\Lambda = \Lambda_2$ и цикл Z_B на $\Lambda = \Lambda_1$ были соединены более чем одной траекторией, ортогональной к поверхностям $\Lambda = \text{const}$. Построение такой метрики надо начинать с проведения самих траекторий, а затем вдоль траекторий сконструировать D, чтобы выполнить условие ортогональности.

После этого D может быть продолжено на всю область $\Lambda_1 > \Lambda > \Lambda_2$ вполне произвольно.

Поступило
21 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. М. Гельфанд, УМН, 14, в. 2 (86), 87 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

МАТЕМАТИКА

В. И. ЖЕГАЛОВ

КРАЕВАЯ ЗАДАЧА ДЛЯ УРАВНЕНИЯ СМЕШАННОГО ТИПА ВЫСШЕГО ПОРЯДКА

(Представлено академиком И. Н. Векуа 29 VII 1960)

1. Пусть D — односвязная область плоскости $z = x + iy$, ограниченная линией Жордана σ с концами в точках A (0, 0) и B (1,0), расположенной в верхней полуплоскости $y > 0$, и характеристиками $AC : x + y = 0$ и $CB : x - y = 1$ уравнения

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \operatorname{sgn} y \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)^n u = 0. \tag{1}$$

Очевидно, ось x есть линия вырождения типа уравнения (1).

Рассматривается следующая задача:

Определить функцию $u(x, y)$, являющуюся решением уравнения (1) в области D при $y \neq 0$, непрерывную вплоть до границы и имеющую непрерывные частные производные до $(2n-1)$-го порядка включительно всюду в области D, за возможным исключением окрестностей точек A и B, где производные $(2n-1)$-го порядка могут обращаться в бесконечность порядка ниже единицы, если на линии σ и на одной из характеристик, например на AC, выполнены условия

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \operatorname{sgn} y \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)^k u = \begin{cases} \varphi_k(\tau) \text{ на } \sigma, & (2) \\ \psi_k(x) \text{ на } AC, & (3) \end{cases}$$

$$\varphi_k(0) = \psi_k(0), \quad k = 0, 1, \ldots, n-1.$$

φ_k, ψ_k — заданные функции, причем ψ_k $2n - 2k$ раз, а φ_k $2n - 2k - 1$ раз непрерывно дифференцируемы. Не нарушая общности, можно считать

$$\varphi_k(0) = \varphi_k'(1) = 0.$$

Важность рассмотрения такого рода задач подчеркивалась А. В. Бицадзе ([3]). Первая попытка решения задачи, аналогичной сформулированной, для $n = 2$ была сделана Р. Я. Агишевым ([1]). В данной заметке предлагается доказательство существования и единственности решения сформулированной задачи.

2. При решении задачи используются некоторые соотношения из теории полианалитических функций. Известно ([4]), что n-гармоническую функцию $u(x, y)$ можно представить в виде

$$u(x, y) = \operatorname{Re} \sum_{s=0}^{n-1} \bar{z}^s \chi_s(z), \tag{4}$$

где аналитические функции $\chi_s(z)$ однозначно определяются через $u(x, y)$, если выполнены, например, условия

$$\chi_s^{(s)}(0) = \overline{\chi_s^{(s)}(0)} \quad (s = 0, \ldots, n-1);$$

$$\chi_s^{(m)}(0) = 0 \quad (m = 0, \ldots, s-1; \quad s = 1, \ldots, n-1).$$

Функцию

$$v(x, y) = \operatorname{Im} \sum_{s=0}^{n-1} \bar{z}^s \chi_s(z)$$

называют полигармонической функцией, сопряженной с $u(x, y)$, а выражение

$$F(z, \bar{z}) = u(x, y) + iv(x, y) = \sum_{s=0}^{n-1} \bar{z}^s \chi_s(z)$$

полианалитической функцией порядка n.

Из сказанного следует, что $v(x, y)$, а следовательно, и $F(z, \bar{z})$ определяются через $u(x, y)$ с точностью до n^2 вещественных констант.

Методом индукции можно доказать, что определенные таким образом функции $u(x, y)$ и $v(x, y)$ удовлетворяют соотношениям

$$\sum_{s=} (-1)^s C_n^{2s} \frac{\partial^n u(x, y)}{\partial x^{n-2s} \partial y^{2s}} = \sum_{s=0} (-1)^s C_n^{2s+1} \frac{\partial^n v(x, y)}{\partial x^{n-2s-1} \partial y^{2s+1}}, \tag{5}$$

$$\sum_{s=0} (-1)^s C_n^{2s} \frac{\partial^n v(x, y)}{\partial x^{n-2s} \partial y^{2s}} = -\sum_{s=0} (-1)^s C_n^{2s+1} \frac{\partial^n u(x, y)}{\partial x^{n-2s-1} \partial y^{2s+1}}. \tag{6}$$

3. Будем искать решение задачи для случая, когда σ есть полуокружность $|z - 1/2| = 1/2$, $y > 0$. Доказательство существования решения для случая, когда σ является любой гладкой кривой Жордана, может быть получено при помощи конформного отображения.

Обозначим через D_1 и D_2 те части области D, в которых соответственно $y > 0$ и $y < 0$.

Заменяя уравнение (1) эквивалентной ему системой

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \operatorname{sgn} y \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = u_1(x, y), \tag{7}$$

$$\frac{\partial^2 u_r}{\partial x^2} + \operatorname{sgn} y \frac{\partial^2 u_r}{\partial u^2} = u_{r+1}(x, y) \quad (r = 1, \ldots, n-1) \tag{8}$$

и учитывая краевые условия (2) и (3), получаем для уравнения (7) и каждого из уравнений системы (8) задачу Т (пользуемся терминологией А. В. Бицадзе ([2])). Решаем последовательно полученные задачи, начиная с последней. Так как $u_n = 0$, то последнее уравнение системы (8) есть уравнение М. А. Лаврентьева. Следовательно, функция $u_{n-1}(x, y)$ найдется из решения задачи Т для этого уравнения ([2]). Все остальные задачи являются по своему характеру одинаковыми: для каждой из них дифференциальное уравнение неоднородно, но с известной правой частью. Чтобы пояснить схему решения этих задач, остановимся подробнее на первой из них.

Учитывая, что на AC $u = \psi_0(x)$, легко получаем общее представление решения уравнения (7) в области D_2. Оно имеет вид

$$u(x, y) = G(x, y) + \Phi_1(x + y), \tag{9}$$

где $G(x, y)$ — известная, Φ_1 — произвольная $2n$ раз дифференцируемая функция.

В области D_1 $u(x, y)$ является n-гармонической функцией. Введем сопряженную ей n-гармоническую функцию $v(x, y)$, удовлетворяющую условиям

$$\frac{\partial^k \Delta^m v(0, 0)}{\partial x^k} = 0 \quad (k = 0, \ldots, n - m - 1; \quad m = 0, \ldots, n - 1). \tag{10}$$

Используя представление (9), а также свойство непрерывности частных производных функции $u(x, y)$, из условий (6) получим

$$-a_k \Delta^{n-k} v(x, 0) = 2^{n-k} \Phi_1^{(2n-2k)}(x) + Q_k(x) \quad (k = 1, \ldots, n). \tag{11}$$

Здесь функции $Q_k(x)$ и константы a_k, благодаря условиям (10), вполне определены.

Если, пользуясь формулой (9), вычислить $\Delta^{n-k}u(x, 0)$ $(k = 1, \ldots, n)$, то, принимая во внимание соотношения (11), получаем на AB условия

$$\Delta^{n-k}u(x, 0) + a_k\Delta^{n-k}v(x, 0) = P_k(x) \quad (k = 1, \ldots, n), \tag{12}$$

где $P_k(x)$ — вполне определенные функции.

Таким образом, приходим к следующей задаче:

Найти в области D_1 полианалитическую функцию $F(z, \bar{z}) = u(x, y) + iv(x, y)$, если на границе D_1 выполнены условия

$$\Delta^{n-k}u(\tau) + b_k(\tau)\,\Delta^{n-k}v(\tau) = c_k(\tau),$$

$$b_k(\tau) = \begin{cases} 0, & \tau \in \sigma; \\ a_k, & \tau \in AB; \end{cases} \qquad c_k(\tau) = \begin{cases} \varphi_{n-k}(\tau), & \tau \in \sigma; \\ P_k(\tau), & \tau \in AB \end{cases} \qquad (k = 1, \ldots, n). \tag{13}$$

Как показал М. П. Ганин ([5]), эта задача эквивалентна n задачам Гильберта для указанного полукруга, решение которых в явном виде можно получить, используя метод Л. И. Чибриковой ([6]).

Вещественная часть полученной полианалитической функции дает решение сформулированной нами задачи в области D_1. Если обозначить его через $u^*(x, y)$, то в области D_2 решение дается формулой

$$u(x, y) = u^*(x + y, 0) + G(x, y) - G(x + y, 0).$$

Единственность решения следует из того, что при нулевых граничных условиях все уравнения системы (8) и уравнение (7) превращаются в уравнения М. А. Лаврентьева, для каждого из которых задача Т будет иметь лишь нулевое решение.

В заключение автор выражает глубокую благодарность Л. И. Чибриковой за руководство работой.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
6 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Р. Я. Агишев, Тр. Казанск. авиацион. инст., **25**, 3 (1957). [2] А. В. Бицадзе, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, **41**, 3 (1953). [3] А. В. Бицадзе, Тр. 3-го Всесоюзн. матем. съезда, **3**, 1958, стр. 36. [4] И. Н. Векуа, Новые методы решения эллиптических уравнений, 1948. [5] М. П. Ганин, ДАН, **80**, № 3, 313 (1951). [6] Л. И. Чибрикова, Уч. зап. Казанск. унив., **117**, кн. 9, 48 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

МАТЕМАТИКА

Я. И. КАНЕЛЬ

О НЕКОТОРЫХ ЗАДАЧАХ УРАВНЕНИЙ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 25 VII 1960)

В теории горения (1) рассматривается задача Коши для уравнения

$$\partial u/\partial t - \partial^2 u/\partial x^2 = F(u) \tag{1}$$

при начальном условии

$$u|_{t=0} = u_0(x). \tag{2}$$

В настоящей работе исследуется поведение решения задачи (1) — (2) при $t \to \infty$ при некоторых естественных предположениях относительно $F(u)$ и $u_0(x)$.

Теорема 1 есть обобщение основной теоремы работы (2). Теоремы 2—4 обобщают и уточняют результаты работы (3). В теоремах 5—7 рассматривается случай финитной, т. е. равной нулю вне конечного интервала, функции $u_0(x)$. Родственным вопросам посвящены также работы (4-7). Ниже всюду предполагается достаточная гладкость $F(u)$.

Теорема 1. *Пусть $u(x, t)$ — решение задачи* (1) — (2), *где*

$$F(0) = F(1) = 0; \quad F(u) \leqslant 0 \text{ при } 0 < u < \alpha < 1,$$
$$F'(u) \leqslant 0 \text{ при } 0 < u < \alpha_0 \leqslant \alpha; \quad F(u) > 0 \text{ при } \alpha < u < 1; \tag{3}$$
$$F'(1) < 0; \quad \int_0^1 F(u)\,du > 0;$$

функция $u_0(x)$ не убывает и для некоторых $x_1 \leqslant x_2$

$$u_0(x) = 0 \text{ при } x < x_1; \qquad u_0(x) = 1 \text{ при } x > x_2. \tag{4}$$

Пусть $\tilde{u}(x + mt + C)$ — стационарное решение уравнения (1).

Тогда при некотором $C = C^0$ $|u(x, t) - \tilde{u}(x + mt + C^0)| \to 0$ при $t \to \infty$ равномерно по x, изменяющемуся на всей числовой оси.

Доказательство. Перейдем к координатам $x' = x + mt$, $t' = t$, обозначив их снова через x и t. Уравнение (1) примет вид

$$\partial u/\partial t - \partial^2 u/\partial x^2 + m\partial u/\partial x = F(u). \tag{1'}$$

В полуплоскости $t > 0$ представим решение $u(x, t)$ задачи (1′) — (2) в виде $u(x, t) = \tilde{u}(x + C(x, t))$. Так как $\tilde{u}'(x + C) > 0$, $\tilde{u}(-\infty) = 0$, $\tilde{u}(+\infty) = 1$ (1,2) и при $t > 0$ $0 < u(x, t) < 1$ (7), то такое представление возможно. Для $C(x, t)$ получим уравнение

$$\partial C/\partial t - \partial^2 C/\partial x^2 + b(x, t)\,\partial C/\partial x = 0; \tag{5}$$

$$b(x, t) = m - p'(u(x, t))\left[1 + \frac{\partial u}{\partial x} \Big/ p(u)\right], \tag{6}$$

где по определению $p(u(x, t)) = p[\tilde{u}(x + C(x, t))] = \tilde{u}'(x + C(x, t))$.

Можно показать, что

$$p(0) = p(1) = 0; \quad p'(0) > 0; \quad p'(1) < 0; \quad p(u) > 0 \text{ при } 0 < u < 1. \tag{7}$$

Теперь достаточно доказать, что при $t \to \infty$ существует $\lim C(x, t) = \text{const} \neq \infty$.

Пусть $\bar{u}(x, t)$ — решение задачи (1′) — (2), где $u_0(x) = 0$ при $x < 0$; $u_0(x) = 1$ при $x > 0$. Из принципа максимума следует, что

$$\bar{u}(x - x_2, t) \leqslant u(x, t) \leqslant \bar{u}(x - x_1, t). \tag{8}$$

Без ограничения общности можно предположить дополнительно, что

$$0 < u_0(x_1 + 0) \leqslant u_0(x_2 - 0) < 1. \tag{9}$$

Учитывая (8) равномерное по всем x стремление $\bar{u}(x, t)$ к некоторому стационарному решению ($^{\cdot}$) и (9), с помощью оценок типа Бернштейна ([8,9]) и барьерных функций можно доказать, что в полуплоскости $t > t_0 > 0$

$$C(x, t) = C_1(x, t) - C_2(x, t). \tag{10}$$

Здесь C_1, C_2 удовлетворяют уравнению (5), не убывают по x, имеют вместе с производными степенной порядок роста по x; C_2 ограничена в полуплоскости $t > t_0$; C_1 ограничена в любой полуполосе $|x| < N$, $t > t_0$, и можно указать такое x_0, что при $x > x_0$, $t > t_0$

$$|C_1| < e^{\varepsilon x} + K, \quad 0 < \varepsilon < m, \quad K = \text{const}. \tag{11}$$

Так как $u_0(x)$ не убывает, то $\partial u/\partial x \geqslant 0$. Тогда, учитывая еще (6), (7), (8), можем утверждать, что

$$b(x, t) > m \quad \text{при } x > x_0, \ t > t_0 \tag{12}$$

и что $b(x, t)$ ограничена в любой полуполосе $|x| < N$, $t > t_0$. Поэтому можно построить непрерывную функцию $\bar{b}(x)$ такую, что $\bar{b}(x) < b(x, t)$ в полуплоскости $t > t_0$, $\bar{b}(x) > m$ при $x > x_0$.

Умножив уравнение (5) для C_i на $f(x) = \exp\left(-\int_0^x \bar{b}\, d\xi\right)$ и проинтегрировав по x от x до $+\infty$, учитывая при этом свойства $\bar{b}$ и C_i, получим при $t > t_0$

$$\frac{d}{dt}\int_x^{+\infty} C_i(\xi, t)\, f(\xi)\, d\xi = -f(x)\frac{\partial C_i}{\partial x} - \int_x^{+\infty} f\frac{\partial C_i}{\partial \xi}(b - \bar{b})\, d\xi \leqslant 0, \quad i = 1, 2. \tag{13}$$

Неравенства (13) и (11) обеспечивают слабую сходимость $C(x, t) = C_1 - C_2$ при $t \to \infty$. Учитывая также оценки типа Бернштейна, получим тогда, что $C(x, t)$ стремится при $t \to \infty$ равномерно на любом конечном интервале изменения x к некоторой предельной функции $C^0(x)$, удовлетворяющей уравнению $-C'' + \tilde{b}(x) C' = 0$, где $\tilde{b}(x) > m$ при $x > x_0$. Так как, в силу (8), $C^0(x)$ к тому же и ограничена, то $C^0(x) = \text{const}$.

Назовем $u_0(x)$ возмущенным стационарным решением, если $u_0(x) = \tilde{u}(x + C_0(x))$, где $C_0(x)$ — функция ограниченной вариации на всей числовой оси.

Теорема 2. *Пусть $F(u)$ удовлетворяет условиям* (3) *или условиям* (*ср.* ([7]))

$$F(0) = F(1) = 0; \quad F'(0) > 0; F'(1) < 0; \tag{14}$$
$$F'(u) \leqslant F'(0), \ F(u) > 0 \ \textit{при} \ 0 < u < 1.$$

$u_0(x) = \tilde{u}(x + C_0(x))$ — *возмущенное стационарное решение, дополнительно удовлетворяющее одному из условий*: а) $u_0(x)$ *не убывает*; б) $|[u_0(x) - \tilde{u}(x)]/\tilde{u}'(x)| < \varepsilon$, *где* ε *достаточно мало.*

Тогда справедливо утверждение теоремы 1.

Доказательство аналогично приведенному выше. Здесь в разложении (10) при $t = 0$ C_1, C_2 не убывают и ограничены. Вместо (8) используются неравенства

$$\tilde{u}(x + C') < u(x, t) < \tilde{u}(x + C''), \quad C', C'' = \text{const}. \tag{8'}$$

Условие а) или б) обеспечивает выполнение неравенства (12) при $t \geqslant t_0 > 0$. Так, при наличии условия б) с помощью оценок типа Бернштейна можно показать, что

$$b(x, t) = m - p'(u)(2 + O(\varepsilon)) \quad \text{при} \quad t \geqslant t_0 > 0. \tag{15}$$

Из (15), учитывая (8) и (7), получим при ε достаточно малом неравенство (12).

Интересно отметить, что если $F(u)$ удовлетворяет условиям (3), $F(u) = 0$ при $0 < u < \alpha$, то можно построить такую функцию $u_0(x)$, монотонную, равную единице при $x > 0$, стремящуюся к нулю при $x \to -\infty$, что решение задачи (1) — (2) не стремится при $t \to \infty$ ни к какому стационарному решению.

Т е о р е м а 3. *Пусть* $F(u)$ *удовлетворяет условиям* (3); $u_0(x) = \tilde{u}(x) + v_0(x)$ *удовлетворяет условиям теоремы* 2; $v_0(x) \geqslant 0$ $(\leqslant 0)$; $v_0(x) > 0$ (< 0) *на некотором интервале.*

Тогда решение задачи (1) — (2) *стремится при* $t \to \infty$ *к «сдвинутому» стационарному решению* $\tilde{u}(x + C^0)$, *где* $C^0 > 0$ (< 0).

Теорема следует из сильного принципа максимума ([10]) и следующих соображений. Если $F(u)$ удовлетворяет условиям (3), то $p'(0) = m/2 + \sqrt{m^2/4 - F'(0)}$, $p'(1) = m/2 - \sqrt{m^2/4 - F'(1)}$. Из этих равенств, а также (15) и (8') следует, что при выполнении условия б) теоремы 2 при некоторых $\gamma > 0$, $x_0 > 0$ и ε в (15) достаточно малом $b(x, t) < -\gamma$ при $x < -x_0$, $t \geqslant t_0 > 0$; $b(x, t) > \gamma$ при $x > x_0$, $t \geqslant t_0$.

Т е о р е м а 4. *Пусть* $F(u)$ *удовлетворяет условиям* (14); $u(x, t)$, $v(x, t)$ — *решения задачи Коши для уравнения* (1) *при начальных функциях* $u_0(x)$, $v_0(x)$ *соответственно. Пусть* $0 \leqslant u_0, v_0 \leqslant 1$, $u_0 - v_0 = O[\exp(1/2 mx - \varepsilon|x|^\alpha)]$ *при* $x \to -\infty$, *где* $\varepsilon > 0$, $1/2 < \alpha \leqslant 1$, *и для некоторых* C', $C'' = \text{const}$ $\tilde{u}(x + C') < u_0 < \tilde{u}(x + C'')$, $u(x + C') < u_0 < u(x + C'')$.

Тогда $|u(x, t) - v(x, t)| \to 0$ *при* $t \to \infty$ *равномерно по* x, *изменяющемуся на всей числовой оси.*

Теорема доказывается с помощью принципа максимума и формулы Пуассона для решения задачи Коши уравнения теплопроводности.

В теоремах 5—7 стремление решения $u(x, t)$ задачи (1) — (2) при $t \to \infty$ к своему пределу понимается в смысле сходимости равномерной относительно x, изменяющегося на любом конечном интервале.

Л е м м а. *Пусть*

$$F(0) = F(1) = 0; \quad F(u) \geqslant 0 \text{ при } 0 \leqslant u \leqslant 1;$$
$$u_0(x) = 0 \text{ при } |x| > l; \quad u_0(x) = 1 \text{ при } |x| < l. \tag{16}$$

Тогда при $t \to \infty$ $u(x, t) \to c_0$, *где* $0 \leqslant c_0 \leqslant 1$, $F(c_0) = 0$.

При доказательстве леммы используется тот факт, что множество точек плоскости x, t, в которых $\Delta u = u(x, t + \Delta t) - u(x, t) < 0$ при $\Delta t > 0$, есть односвязная область, примыкающая к интервалу $|x| < l$ оси x (ср. ([7]), теорема 11).

Т е о р е м а 5. *Пусть* $F(u)$ *удовлетворяет условиям* (3); $F(u) = 0$ *при* $0 < u < \alpha$; *числа* $\tilde{\alpha}$, y_0 *таковы, что* $\alpha < \tilde{\alpha} < y_0 < 1$ *и при* $\tilde{\alpha} < u < y_0$

$F(u) > k(u - \bar{\alpha})$, *где* $k = F(y_0)/(y_0 - \bar{\alpha})$. *Пусть* $u_0(x)$ *вида* (16), *где* $l > \pi/2\sqrt{k} + \alpha/\sqrt{k}(y_0 - \bar{\alpha})$.

Тогда $u(x, t) \to 1$ *при* $t \to \infty$.

Теорема доказывается с помощью леммы и оценки решения задачи (1)—(2) снизу некоторым автомодельным решением уравнения $\partial u/\partial t - \partial^2 u/\partial x^2 = \lambda^2 F_1(u)/(t + \lambda^2)$. Здесь $F_1(u) = 0$ при $0 < u < \bar{\alpha}$; $F_1(u) = k(u - \bar{\alpha})$ при $\bar{\alpha} < u < y_0$.

Теорема 6. *Пусть* $F(u) > 0$ *при* $0 < u < 1$; $F(1) = 0$; $F'(0) + F(0) > 0$; $u_0(x) > 0$ *на некотором интервале.*

Тогда $u(x, t) \to 0$ *при* $t \to \infty$.

Теорема доказывается с помощью принципа максимума и леммы.

Теорема 7. *Пусть* $F(u)$ *удовлетворяет условиям* (3), $u_0(x)$ *вида* (16), *где* $l < \sqrt{\pi/2qe}$, $q = \sup [F/u]$, $0 \leqslant u \leqslant 1$.

Тогда $u(x, t) \to 0$ *при* $t \to \infty$.

Действительно, из принципа максимума следует, что $0 \leqslant u(x, t) \leqslant \bar{u}(x, t) \exp qt \leqslant \bar{u}(0, t) \exp qt$. Здесь $\bar{u}$ — решение задачи Коши для уравнения теплопроводности, обращающееся в $u = u_0$ при $t = 0$. Нужная оценка для l получается из требования, чтобы при некотором $t = t_0 > 0$ $\bar{u}(0, t) \exp qt < \alpha$. Так как $u = \alpha$ есть решение уравнения (1), то по принципу максимума $u(x, t) < \alpha$ при $t > t_0$, а поэтому $F(u) \leqslant 0$ при $t > t_0$. Отсюда нетрудно получить утверждение теоремы.

Отметим дополнительно, что если $F(u)$ удовлетворяет условиям (3), то ее можно мажорировать функцией $F_1(u)$, где $F_1(u) = 0$ при $0 < u < \alpha_1 < \alpha$; $F_1(u) = k(u - \alpha_1)^{1+n}$, $n \geqslant 1$, $k > 0$ при $\alpha_1 \leqslant u \leqslant 1$.

Уравнение $\partial u/\partial t - \partial^2 u/\partial x^2 = F_1(u)$ имеет автомодельные решения вида $\alpha_1 + \sqrt[n]{\lambda^2}\, y(x/\sqrt[n]{\lambda^2 + t})/\sqrt[n]{\lambda^2 + t}$. Тогда при любой финитной $u_0(x) \leqslant \alpha_1 + y(x/\lambda)$ решение задачи (1) — (2) стремится к нулю при $t \to \infty$.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Я. Б. Зельдович, ЖФХ, **22**, № 1, 27 (1948). [2] Я. И. Канель, ДАН, **132**, № 2, 268 (1960). [3] Г. И. Баренблатт, Я. Б. Зельдович, Прикл. матем. и мех., **21**, в. 6, 856 (1957). [4] И. М. Гельфанд, УМН, **14**, в. 2 (86), 87 (1959). [5] E. Hopf, Comm. on Pure and Appl. Math., **3**, № 3, 201 (1950) [6] А. М. Ильин, О. А. Олейник, ДАН, **120**, № 1, 25 (1958). [7] А. Н. Колмогоров, И. Г. Петровский, Н. С. Пискунов, Бюлл. МГУ, А, **1**, в. 6 (1937). [8] С. Н. Бернштейн, ДАН, **18**, 385 (1938). [9] Чжоу Юй-линь, Матем. сборн., **47** (89), № 4, 431 (1959). [10] L. Nirenberg, Comm. on Pure and Appl. Math., **6**, № 2, 167 (1953).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

МАТЕМАТИКА

А. Ф. ЛАВРИК

О ЧИСЛЕ ПРОСТЫХ ЧИСЕЛ k-БЛИЗНЕЦОВ, ЛЕЖАЩИХ НА ОТРЕЗКЕ ЗАДАННОЙ ДЛИНЫ

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 19 VII 1960)

§ 1. Пусть для целого $k \geqslant 1$ $\pi_k(x)$ обозначает количество пар простых чисел p, $p + 2k$, принадлежащих отрезку $(0, x)$. Изучению порядка роста функции $\pi_k(x)$ посвящены многочисленные исследования, в основе которых лежит так называемый метод «решета». На этом пути, однако, удалось получить только результаты типа оценок сверху. Метод же тригонометрических сумм И. М. Виноградова ([1]), как показано в ([4]), дает асимптотические законы для почти всех k. При этом для всех таких k был указан и остаточный член порядка $\ll x(\ln x)^{-3}$.

Оказывается, что последний результат можно еще значительно усилить. Именно, по методу И. М. Виноградова, для почти всех k в выражении $\pi_k(x)$ получается остаточный член порядка

$$\ll x(\ln x)^{-C},$$

где $C \geqslant 3$ — любая постоянная. Точнее говоря, имеет место следующая:

Теорема 1. *Число $\pi_k(x)$ пар простых чисел p, $p + 2k$ (k-близнецов), лежащих на интервале $(0, x)$, выражается формулой*

$$\pi_k(x) = 2\prod_{p>2}\frac{p(p-2)}{(p-1)^2}\prod_{\substack{p/k\\ p>2}}\frac{p-1}{p-2}\int_2^x\frac{dx}{\ln^2 x} + O\left(\frac{x}{\ln^C x}\right)$$

для каждого целого $2 \leqslant 2k \leqslant x(\ln x)^{-C}$, исключая не более чем

$$\ll x(\ln x)^{-M-C}$$

из них, где $C \geqslant 3$, $M > 0$ — любые заданные постоянные и p пробегает простые числа, причем константы в символах $\ll$ и O не зависят от k.

Заметим, что для всякого фиксированного целого $t \geqslant 2$

$$\int_2^x\frac{dx}{\ln^2 x} = \frac{x}{\ln^2 x} + \frac{2!x}{\ln^3 x} + \ldots + \frac{(t-1)!\,x}{\ln^t x} + O\left(\frac{x}{\ln^{t+1} x}\right).$$

Представляется весьма интересным факт одинаковой зависимости от k при $2 \leqslant 2k \leqslant x(\ln x)^{-C}$ первого, второго и т. д. членов роста $\pi_k(x)$. Более того, указанные границы для k являются естественными. В общем случае в формуле $\pi_k(x)$ вместо $\int_2^x\frac{dx}{\ln^2 x}$ должно стоять $\int_2^{x-k}\frac{dx}{\ln x\ln(x+k)}$.

Предыдущая теорема допускает и обобщение на арифметические прогрессии с растущей определенным образом разностью прогрессии. Именно:

Теорема 2. *Пусть $\pi_k(x, D)$ — число пар простых чисел p, $p + 2k$ из интервала $(0, x)$, принадлежащих соответственно прогрессиям $Dn + l'$, $Dm + l''$, $0 < D \leqslant (\ln x)^A$, где $A > 0$ — любое фиксированное, $1 \leqslant l', l'' \leqslant D$ и l', l'' взаимно просты с D.*

Тогда для каждого $2k$

$$2 \leqslant 2k \leqslant x/(\ln x)^C, \quad 2k \equiv l' - l'' \pmod{D},$$

исключая не более чем

$$\ll x/D\,(\ln x)^{M+C}$$

из них, где $C \geqslant 3$, $M > 0$ — *любые заданные постоянные, справедливо соотношение*

$$\pi_k(x, D) = 2 \prod_{p>2} \frac{p(p-2)}{(p-1)^2} \prod_{\substack{p/D \\ p>2}} \frac{p-1}{p-2} \prod_{\substack{p>2 \\ p/k,\ p \nmid D}} \frac{p-1}{p-2} \frac{1}{\varphi(D)} \left[\int_2^x \frac{dx}{\ln^2 x} + O\left(\frac{x}{\ln^C x}\right) \right],$$

где p *пробегает последовательность простых чисел,* φ — *функция Эйлера и постоянные в символах* $\ll$ *и* O *не зависят от* k.

§ 2. Мы ограничимся тем, что наметим основные пункты вывода теоремы 2. Введем дополнительные обозначения: $\mu(t)$ — функция Мебиуса; $d = (D, q)$ — общий наибольший делитель D и q; $g \bmod d$ с условием $qg/d \equiv 1 \pmod{d}$; $N = \frac{qg}{d}$; $R(q) = 1$, если $\left(D, \frac{q}{d}\right) = 1$, $R(q) = 0$ в иных случаях.

Пусть еще при $\Delta = (\ln x)^\gamma$, $\gamma = 24(M + A + 3C + 1)$ *

$$F_k(x, D) = S(k, x)\,\sigma_\Delta(k, D),$$

где положено

$$S(k, x) = \sum_{3 \leqslant n \leqslant x} \sum_{3 \leqslant m \leqslant x} \sum_{k=n-m} \frac{1}{\ln n \cdot \ln m},$$

$$\sigma_\Delta(k, D) = \sum_{1 \leqslant q \leqslant \Delta} R(q) \frac{\mu^2(q/d)}{\varphi^2(q/d)} \sum_{\substack{a=1 \\ (a, q)=1}}^{q} \exp\left[2\pi i \frac{a}{q} \{N(l' - l'') - k\}\right].$$

В этих обозначениях методом тригонометрических сумм И. М. Виноградова в форме работы Н. Г. Чудакова (2) получаем основную лемму:

$$\sum_{|k| \leqslant x-3} |\varphi^2(D)\,\pi_k(x, D) - F_k(x, D)|^2 \ll x^3 (\ln x)^{-M-3C},$$

где $\ll$ зависит разве только от A, M и C. Теперь из последовательности целых чисел k, которые определяются условиями $2 \leqslant 2k \leqslant x(\ln x)^{-C}$, $2k \equiv l' - l'' \pmod{D}$, образуем две подпоследовательности.

К первой из них отнесем числа, для которых имеет место неравенство

$$|\varphi^2(D)\,\pi_k(x, D) - F_k(x, D)| > xD(\ln x)^{-C}.$$

Пусть $V(x, D)$ — число членов первой подпоследовательности. Тогда из основной леммы заключаем, что

$$V(x, D) \ll xD^{-1}(\ln x)^{-M-C},$$

а для каждого числа k подпоследовательности, дополнительной к первой, выполняется соотношение

$$\pi_k(x, D) = \frac{F_k(x, D)}{\varphi^2(D)} + O\left(\frac{xD}{\varphi^2(D)\ln^C x}\right). \qquad (1)$$

* В работе (4) вместо $\theta = 24(M + A + 7)$, напечатано $\theta = 24(M + A + Z)$.

Далее рассматриваем выражение $S(k, x)$ и $\sigma_\Delta(k, D)$, составляющее $F_k(x, D)$. Мы получаем

$$S(k, x) = \int_2^x \frac{dx}{\ln^2 x} + O\left(\frac{x}{\ln^C x}\right), \tag{2}$$

если только $2 \leqslant 2k \leqslant x(\ln x)^{-C}$. Заметим, что ограничение, налагаемое на величину k, здесь именно необходимо по существу.

Для $\sigma_\Delta(k, D)$ при $2k \equiv l' - l'' \pmod D$ получается выражение

$$\sigma_\Delta(k, D) = D \sum_{\substack{h=1 \\ (h, Dk)=1}}^{\infty} \frac{\mu(h)}{\varphi^2(h)} \sum_{\substack{t/k \\ (t, D)=1}} \frac{\mu^2(t)}{\varphi(t)} + O\left(\frac{D^2 \ln^3 \ln x \cdot \tau(k)}{\Delta}\right), \tag{3}$$

где $\tau(k)$ — число делителей k.

Несмотря на то, что последняя оценка является достаточно точной, выражение под символом O при $\Delta = (\ln x)^\gamma$, $\gamma = 24(M + A + 3C + 1)$ не будет, вообще говоря, входить в остаточный член. Выбрать же Δ так, чтобы это выражение всегда имело нужную нам оценку $\ll D(\ln x)^{-C}$, в настоящее время не представляется возможным из-за того, что неизвестны законы распределения простых чисел в прогрессиях с большой разностью. В связи с этим на k необходимо наложить дополнительные ограничения. Потребуем, чтобы кроме указанных уже условий для k выполнялось еще одно:

$$\tau(k) < (\ln x)^{M+C}.$$

В таком случае из (1) — (3) следует

$$F_k(x, D) = \lambda \prod_{p>2} \frac{p(p-2)}{(p-1)^2} \prod_{\substack{p/D \\ p>2}} \frac{(p-1)^2}{p(p-2)} \prod_{\substack{p>2 \\ p/k,\ p \nmid D}} \frac{p-1}{p-2} D\left[\int_2^x \frac{dx}{\ln^2 x} + O\left(\frac{x}{\ln^C x}\right)\right], \tag{4}$$

где $\lambda = 2$, если $2 \nmid D$, и $\lambda = 1$ при $2/D$.

Далее подсчитываем $U(x, D)$ — число чисел k из второй подпоследовательности, для которых

$$\tau(k) > (\ln x)^{M+C}.$$

Здесь мы пользуемся результатом А. И. Виноградова и Ю. В. Линника [3] об оценках делителей в прогрессиях и таким образом получаем оценку:

$$U(x, D) \ll xD^{-1}(\ln x)^{-M-C}.$$

Следовательно, для каждого целого $2k$

$$2 \leqslant 2k \leqslant x(\ln x)^{-C}, \quad 2k \equiv l' - l'' \pmod D$$

(количество их равно $[xD^{-1}(\ln x)^{-C}]$), исключая не более чем

$$V(x, D) + U(x, D) \ll xD^{-1}(\ln x)^{-M-C}$$

из них, где $M > 0$ — любая постоянная, имеет место асимптотическая формула (4). Отсюда вследствие соотношения (1) вытекает теорема 2.

В заключение заметим, что с помощью метода И. М. Виноградова получаются аналогичные результаты и в более общей задаче о числе простых чисел p таких, что $p + a_1, \ldots, p + a_m$ для четных $a_1, \ldots, a_m$ также простые.

Поступило
18 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. М. Виноградов, Избр. тр., М., 1952. [2] Н. Г. Чудаков, Изв. АН СССР, сер. матем., № 1, 25 (1938). [3] А. И. Виноградов, Ю. В. Линник, УМН, **14**, 4 (76), 277 (1957). [4] А. Ф. Лаврик, ДАН, **132**, № 5, 1013 (1960).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

МАТЕМАТИКА

Ю. Д. МАКСИМОВ

ОБОБЩЕНИЕ СТРУКТУРНОЙ ФОРМУЛЫ ДЛЯ ВЫПУКЛЫХ ОДНОЛИСТНЫХ ФУНКЦИЙ НА СЛУЧАЙ МНОГОСВЯЗНОЙ КРУГОВОЙ ОБЛАСТИ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 1 VIII 1960)

Известная структурная формула класса выпуклых, однолистных функций, регулярных в круге $|z| < 1$, обобщена В. А. Зморовичем на случай кольца $q < |z| < 1$ ([1]). В настоящей заметке приводится дальнейшее обобщение этой формулы на случай многосвязной круговой области — структурная формула класса $B(D_{n+1})$ функций $f(z)$, регулярных и однолистных в области D_{n+1}, ограниченной извне окружностью $|z - a_0| = r_0$ и изнутри окружностями $|z - a_k| = r_k$; $(k = 1, 2, \ldots, n)$; $|a_k - a_l| > r_k + r_l$; $k, l = 1, 2, \ldots, n$; $k \neq l$, отображающих D_{n+1} на области, ограниченные $n + 1$ выпуклыми линиями.

Решение дается в конструктивной форме, однако не для всех областей D_{n+1}, а только для тех, которые удовлетворяют определенным условиям, характеризующим сходимость рядов, участвующих в образовании структурной формулы. При ее построении использован метод, употреблявшийся Г. М. Голузиным при решении задач типа Дирихле и Неймана ([2]). Заметим, что в работе Л. О. Дундученко и С. А. Касьянюка ([3]) проводится построение структурной формулы класса функций, отображающих z-плоскость с выключенными из нее n кругами $|c_k - z| \leqslant R_k$ $(k = 1, 2, \ldots, n)$ на области ограниченного граничного вращения в смысле Paatero ([4]), в частности на области, ограниченные выпуклыми линиями и многоугольниками. Однако работа содержит ошибку, в результате структурная формула оказывается неверной. Методом, примененным указанными авторами, эту задачу, видимо, решить нельзя.

Обозначим через C_m окружность $|z - a_m| = r_m$ $(m = 0, 1, \ldots, n)$. Пусть C_m° — окружность, концентричная C_m, лежащая целиком в D_{n+1} и отстоящая от C_m на расстояние ρ.

Рассмотрим вспомогательный класс $K(D_{n+1})$ функций $\varphi(z)$, удовлетворяющих следующим условиям:

1) $\varphi(z)$ регулярна в D_{n+1} и может быть представлена в виде

$$\varphi(z) = b_0^{(0)} + b_1^{(0)}(z - a_0) + b_2^{(0)}(z - a_0)^2 + \ldots$$
$$\ldots + \sum_{m=1}^{n}\left[\frac{b_2^{(m)}}{(z - a_m)^2} + \frac{b_3^{(m)}}{(z - a_m)^3} + \ldots\right]. \qquad (1)$$

2) На окружностях C_m° $(m = 0, 1, \ldots, n)$ при достаточно малых ρ

$$\int_{-\pi}^{\pi} \alpha_{m,\rho}^{-}(\theta)\, d\theta < \varepsilon \qquad (2)$$

каково бы ни было $\varepsilon > 0$. Здесь $\theta = \arg(z - a_m)$; $z \in C_m^\circ$;

$$\alpha_{m,\rho}^{-}(\theta) = \begin{cases} -\operatorname{Re}[1 + (z - a_m)\varphi(z)], & \text{если } \operatorname{Re}[1 + (z - a_m)\varphi(z)] \leqslant 0, \\ 0, & \text{если } \operatorname{Re}[1 + (z - a_m)\varphi(z)] > 0. \end{cases}$$

Теорема 1. *Структурная формула*

$$\varphi(z) = \frac{1}{2\pi} \sum_{k=0}^{n} \int_{-\pi}^{\pi} \Phi_k(z, \theta)\, d\mu_k(\theta), \tag{3}$$

где $\mu_k(\theta)$ *не убывают на* $[-\pi, \pi)$ *и* $\int_{-\pi}^{\pi} d\mu_k(\theta) = 2\pi$ $(k = 0, 1, 2, \ldots, n)$, *является необходимым и достаточным условием принадлежности функции* $\varphi(z)$ *классу* $k(D_{n+1})$. *Здесь*

$$\Phi_k(z, \theta) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \left[h_{\nu 0k}(z, \theta) + \sum_{m=1}^{n} \frac{h_{\nu mk}(z, \theta)}{(z - a_m)^2} \right] + \frac{F_k(z, \theta)}{(z - a_k)^2} \quad (k = 1, 2, \ldots, n);$$

$$\Phi_0(z, \theta) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \left[h_{\nu 00}(z, \theta) + \sum_{m=1}^{n} \frac{h_{\nu m0}(z, \theta)}{(z - a_m)^2} \right] + F_0(z, \theta); \tag{4}$$

$$F_0(z, \theta) = \frac{2e^{-i\theta}}{r_0 - (z - a_0)\, e^{-i\theta}}; \qquad F_k(z, \theta) = \frac{-2r_k (z - a_k)}{r_k - (z - a_k)\, e^{-i\theta}}; \tag{5}$$

при ν *нечетном*

$$h_{\nu mk}(z, \theta) = \sum_{k_{\nu-1}, \ldots, k_1} B_{mk_{\nu-1}}(z)\, \overline{B_{k_{\nu-1} k_{\nu-2}}([m, z])} \ldots$$

$$\ldots B_{k_1 k}([k_2, \ldots, m, z])\, \overline{F_k([k_1, k_2, \ldots, k_{\nu-1}, m, z], \theta)}; \tag{6}$$

при ν *четном*

$$h_{\nu mk}(z, \theta) = \sum_{k_{\nu-1}, \ldots, k_1} B_{mk_{\nu-1}}(z)\, \overline{B_{k_{\nu-1} k_{\nu-2}}([m, z])} \ldots$$

$$\ldots \overline{B_{k_1 k}([k_2, \ldots, m, z])}\, F_k([k_1, k_2, \ldots, k_{\nu-1} m, z], \theta).$$

В формулах (6) $k, m = 0, 1, \ldots, n$; *суммирование по* $k_1, \ldots, k_{\nu-1}$ *производится в пределах от* 0 *до* n;

$$B_{mk}(z) = \frac{-r_m^2}{(\overline{[m, z]} - \bar{a}_k)^2}, \qquad m, k = 1, 2, \ldots, n;\ m \neq k;$$

$$B_{0k}(z) = \frac{-r_0^2}{[(\bar{a}_0 - \bar{a}_k)(z - a_0) + r_0^2]^2}, \quad k = 1, 2, \ldots, n; \tag{7}$$

$$B_{m0}(z) = -r_m^2, \qquad m = 1, 2, \ldots, n;$$

$$B_{kk}(z) = 0, \qquad k = 0, 1, \ldots, n;$$

при ν *нечетном*

$$[m, z] = a_m + \frac{r_m^2}{\bar{z} - \bar{a}_m};$$

$$[k_1, k_2, \ldots, k_{\nu-1}, k_\nu, z] =$$

$$= a_{k_1} + \frac{r_{k_1}^2}{-\bar{a}_{k_1} + \bar{a}_{k_2}} + \frac{r_{k_2}^2}{-a_{k_2} + a_{k_3}} + \ldots + \frac{r_{k_{\nu-1}}^2}{-a_{k_{\nu-1}} + a_\nu} + \frac{r_\nu^2}{-\bar{a}_\nu + \bar{z}};$$

при ν *четном*

$$[k_1, k_2, \ldots, k_{\nu-1}, k_\nu, z] =$$

$$= a_{k_1} + \frac{r_{k_1}^2}{-\bar{a}_{k_1} + \bar{a}_{k_2}} + \frac{r_{k_2}^2}{-a_{k_2} + a_{k_3}} + \ldots + \frac{r_{k_{\nu-1}}^2}{-\bar{a}_{k_{\nu-1}} + \bar{a}_\nu} + \frac{r_\nu^2}{-a_\nu + z}.$$

Пусть

$$\delta_m = \left[1 + \sum_{\substack{s=1 \\ s \neq m}}^{n} \frac{1}{|a_m - a_s| - r_m}\right] r_m^2, \quad m = 1, 2, \ldots, n;$$

$$\delta_0 = \sum_{s=1}^{n} \frac{1}{[r_0 - |a_0 - a_s|]^2}.$$

Теорема 2. *При выполнении условий*

$$\delta_m < 1, \quad m = 0, 1, 2, \ldots, n, \tag{8}$$

ряды (4) *сходятся абсолютно и равномерно в области* D_{n+1}.

Эти условия, грубо говоря, будут выполнены, когда r_m $(m = 1, 2, \ldots, n)$ достаточно малы, а r_0 достаточно велико.

Основная теорема. *Структурная формула*

$$f(z) = \int_{z_0}^{z} \exp\left[\int_{z_1}^{z} \varphi(z)\, dz\right] dz, \tag{9}$$

где z_0, z_1 — *фиксированные точки из* D_{n+1}; $\varphi(z) \in K(D_{n+1})$, *является необходимым и достаточным условием принадлежности функции* $f(z)$ *классу* $B(D_{n+1})$ *при нормировке* $f(z_0) = 0$, $f'(z_1) = 1$. *Функция* $\varphi(z)$ *выбирается так, чтобы все вычеты подынтегральной функции* $\exp\left[\int_{z_1}^{z} \varphi(z)\, dz\right]$ *в точках* a_k $(k = 1, 2, \ldots, n)$ *были равны нулю.*

Следствие 1. Если предположить, что функции $\mu_k(\theta)$, входящие в формулу (9), ступенчатые с точками разрыва θ_{kj_k} $(k = 0, 1, \ldots, n;$ $j_k = 1, 2, \ldots, \nu_k;$ $-\pi < \theta_{k1} < \theta_{k2} < \ldots < \theta_{k\nu_k} < \pi)$ и скачками в этих точках $2\pi\sigma_{kj_k}$ $\left(\sigma_{kj_k} > 0;\ \sum_{j_k=1}^{\nu_k} \sigma_{kj_k} = 1\right)$, то формула (9) дает регулярные, однолистные в D_{n+1} функции $f(z)$, отображающие D_{n+1} на области, ограниченные выпуклыми многоугольниками с вершинами $f(r_k e^{i\theta_{kj_k}})$ и внутренними углами при них, равными $\pi(1 - 2\sigma_{kj_k})$.

Отображающая функция в этом случае имеет вид (без нормировки)

$$f(z) = c\int_{z_0}^{z} \prod_{k=0}^{n} \prod_{j_k=1}^{\nu_k} \Psi_{kj_k}(z)\, dz + c_1, \tag{10}$$

где

$$\Psi_{kj_k}(z) = \exp\left[\sigma_{kj_k} \int_{z_1}^{z} \Phi_k(z, \theta_{kj_k})\, dz\right]. \tag{11}$$

Следствие 2. Если в формуле (11) σ_{kj_k} будут любого знака, но останутся подчиненными условиям

$$\sum_{j_k=1}^{\nu_k} \sigma_{kj_k} = 1 \quad (k = 0, 1, \ldots, n),$$

то формула (10) будет давать функции, отображающие D_{n+1} на области, ограниченные многоугольниками (не обязательно выпуклыми или даже однолистными), причем формула (10) обеспечивает $f'(z) \neq 0$, т. е. отсутствие точек разветвления в образе. Однако отображение в этом случае будет, вообще говоря, неоднолистным. Формула (10) в этом случае представляет обобщение известной формулы Кристоффеля — Шварца на случай многосвязной круговой области. В частности, при $n = 2$ для случая концентрического кругового кольца получаем формулу Тири — Ахиезера — Голузина ([1]). При $n = 1$ имеем формулу Кристоффеля — Шварца для круга.

Петропавловск-Камчатский
педагогический институт

Поступило
27 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. А. Зморович, Матем. сборн., **32**, в. 3, 633 (1953). [2] Г. М. Голузин і, Матем. сборн., **41**, 246 (1934). [3] Л. О. Дундученко, С. А. Касьянюк, Доповід. АН УРСР, **3**, 227 (1959). [4] V. Paatero, Ann. Acad. Sci. Fennicae, ser. A, 147 (1953).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

МАТЕМАТИКА

В. И. СЕМЯНИСТЫЙ

ОДНОРОДНЫЕ ФУНКЦИИ И НЕКОТОРЫЕ ЗАДАЧИ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ГЕОМЕТРИИ В ПРОСТРАНСТВАХ ПОСТОЯННОЙ КРИВИЗНЫ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 7 VII 1960)

1. В настоящей работе рассматриваются некоторые интегральные преобразования однородных обобщенных функций в эвклидовых пространствах, а также порождаемые ими преобразования в пространствах функций, заданных на пространствах постоянной кривизны. Полученные результаты позволяют, в частности, дать решение задачи о восстановлении функции по известным ее интегралам по всевозможным вполне геодезическим поверхностям в пространствах постоянной кривизны. Ввиду недостатка места подробно будет рассмотрен лишь случай собственно эвклидова и эллиптического пространства.

2. Так же как и в ([3]), мы будем рассматривать пространство Φ основных функций, определенных на n-мерном эвклидовом пространстве R_n и обладающих следующими свойствами: 1) функции $\varphi \in \Phi$ бесконечно дифференцируемы; 2) функции φ вместе со всеми своими производными убывают при $r \to \infty$ $(r = \sqrt{x_1^2 + \ldots + x_n^2})$ быстрее любой степени $1/r$; 3) эти функции ортогональны ко всем полиномам. В пространстве Φ' обобщенных функций над Φ в ([3]) были определены операторы свертки с обобщенной функцией R_λ, где λ — комплексный параметр: $f \to R_\lambda * f$, причем

$$R_\lambda = \begin{cases} 2^\lambda \pi^{-n/2} \Gamma\left[\left(\lambda + n\right)/2\right]\left[\Gamma\left(-\lambda/2\right)\right]^{-1} r^{-\lambda-n} & \text{при } \lambda = -n, -n-2; \\ \dfrac{(-1)^k}{2^{n+2k-1}\pi^{\frac{n}{2}}\,\Gamma\left(k+n/2\right)k!}\, r^{2k} \ln r & \text{при } \lambda = -n-2k;\ k = 0, 1. \end{cases} \quad (1)$$

Здесь мы рассмотрим действие операторов $R_\lambda *$ на подпространстве Φ_0' однородных обобщенных функций пространства Φ'. Важно, что *группа операторов $R_\lambda *$ переводит пространство Φ_0' в себя; точнее, если f — однородная обобщенная функция пространства Φ' степени μ, то $R_\lambda * f$ — однородная обобщенная функция из Φ' степени $\mu - \lambda$.*

Рассмотрим несколько подробнее структуру пространства Φ_0'. Пространство Φ является подпространством пространства S бесконечно дифференцируемых функций, убывающих на бесконечности быстрее любой степени $1/r$. При этом всякая обобщенная функция из пространства S' обобщенных функций над S является одновременно обобщенной функцией из Φ', причем все функции из S', отличающиеся друг от друга на полином, определяют одну и ту же обобщенную функцию из Φ'. Таким образом, однородную функцию из Φ' можно представить целым классом функций из S'. Однако каждый такой класс, если только степень однородности μ не есть натуральное число или нуль, содержит ровно одну функцию, однородную и с точки зрения пространства S'. Если же степень однородности $\mu = k$, где $k = 0, 1, \ldots,$ то совокупность однородных функций из S', отличаю-

щихся на полиномы степени k, будет определять одну и ту же однородную функцию из Φ', причем некоторые однородные функции из Φ' при $\mu = k$ вообще не могут быть представлены однородными функциями из S', но могут быть изображены присоединенными (см. [1]) функциями степени k, причем снова с точностью до полинома той же степени. Например, однородная функция $R_{-n-2k} \in \Phi_0'$ изображается в формуле (1) функцией, присоединенной с точки зрения пространства S'. Таким образом, можно считать, что *пространство* Φ_0' *состоит из всех обобщенных однородных степени* $\mu \neq 0, 1, \ldots$ *функций пространства* S', *а также из классов однородных и присоединенных степени* k ($k = 0, 1, \ldots$) *функций этого пространства, отличающихся друг от друга на полином степени* k.

3. Пусть S_{n-1} — $(n-1)$-мерное эллиптическое пространство, представленное в виде гиперсферы единичного радиуса в R_n с отождествленными диаметрально противоположными точками. Всякую функцию на S_{n-1} можно считать четной функцией ($f(\omega) = f(-\omega)$, где $\omega_1^2 + \ldots + \omega_n^2 = 1$) на такой гиперсфере. Сопоставим каждому комплексному $\lambda \neq 0, 2, \ldots, -n, -n-2$ пространство H_λ всех обобщенных функций $f(\omega)$, определенных на S_{n-1}, каждому $\lambda = 2k$ ($k = 0, 1, \ldots$) сопоставим пространство H_{2k} классов обобщенных функций, отличающихся друг от друга на полиномы степени $2k$ от ω_i, а каждому $\lambda \neq -n-2k$ ($k = 0, 1, \ldots$) пространство H_{-n-2k} обобщенных функций, ортогональных всем полиномам степени $2k$. Функции $f(\omega) \in H_\lambda$ мы будем обозначать $f_\lambda(\omega)$ и условимся продолжать в R_n в виде $r^\lambda f_\lambda(\omega)$ (см. [1]). Тогда можно показать, что $r^\lambda f_\lambda(\omega) \in \Phi_0'$. Отметим, что обеднение запаса функций в пространствах H_λ при $\lambda = 0, 2, \ldots$, а также при $\lambda = -n, -n-2, \ldots$ связано с тем обстоятельством, что присоединенные а также δ-образные функции из S' нельзя представить в виде $r^\lambda f_\lambda(\omega)$, где $f_\lambda(\omega)$ — функция на гиперсфере.

Подвергнем теперь функцию $r^\lambda f_\lambda(\omega)$ преобразованию $R_\mu *$. Тогда, предполагая сначала, что $\lambda - \mu \neq 0, 2, \ldots, -n, -n-2, \ldots$, будем иметь

$$R_\mu * r^\lambda f_\lambda(\omega) = r^{\lambda-\mu} g_{\lambda-\mu}(\omega). \tag{2}$$

Таким образом, мы получаем некоторое преобразование $f_\lambda \to g_{\lambda-\mu} = Z^\lambda_{\lambda-\mu} f_\lambda$. Оператор $Z^\lambda_{\lambda-\mu}$ преобразует, очевидно, пространство H_λ в $H_{\lambda-\mu}$. Если $f_\lambda(\omega)$ — обычная ограниченная на S_{n-1} функция, то при $\operatorname{Re}\mu < 0$ и $\lambda \neq -n, -n-2, \ldots$ преобразование $f_\lambda \to g_{\lambda-\mu}$ можно записать в интегральной форме

$$g_{\lambda-\mu}(\omega) = \frac{2^\mu \Gamma(p)\,\Gamma(q)}{\pi^{n/2}\Gamma(-\mu/2)} \int\limits_{S_{n-1}} f_\lambda(\alpha)\; F\left(p, q; \frac{1}{2}; (\alpha\omega)^2\right) d\alpha, \tag{3}$$

где F — гипергеометрическая функция, $p = (\lambda + n)/2$, $q = (\mu - \lambda)/2$, $(\alpha\omega) = \alpha_1\omega_1 + \ldots + \alpha_n\omega_n$ — косинус расстояния между точками α и ω, а интеграл по S_{n-1} можно понимать как половину интеграла по единичной гиперсфере в R_n. При $\operatorname{Re}\mu \geqslant 0$ указанное преобразование также можно записывать в виде (3), понимая этот интеграл в регуляризованном смысле, т.е. как аналитическое продолжение этого интеграла из области $\operatorname{Re}\mu < 0$. Заметим здесь, что при $\mu = 0$ это преобразование является тождественным, а при $\mu = 2k$ оператор $Z^\lambda_{\lambda-\mu}$ обращается в дифференциальный:

$$Z^\lambda_{\lambda-2k} = (-1)^k [\Delta + (\lambda - 2k + 2)(\lambda + n - 2k)] \times$$
$$\times [\Delta + (\lambda - 2k + 4)(\lambda + n - 2k + 2)] \ldots [\Delta + \lambda(\lambda + n - 2)], \tag{4}$$

где Δ — оператор Лапласа на S_{n-1}. Отметим еще, что при $\lambda = -n, -n-2, \ldots$ преобразование $f_\lambda \to g_{\lambda-\mu}$ можно понимать как предельное значение формулы (3) при $\lambda \to -n-2k$, имея в виду, что при $\lambda = -n-2k$ интеграл в формуле (3) обращается в нуль (в силу ортогональности f_{-n-2k} к полиномам степени $2k$), а множитель $\Gamma(p)$ — в бесконечность. Пусть теперь $\lambda - \mu = 2k$ или $\lambda - \mu = -n-2k$ ($k = 0, 1, \ldots$). Тогда

формула (2) определяет функцию $g_{\lambda-\mu}$ таким же образом, как и раньше, при условии, что $f_\lambda(\omega)$ не есть полином от ω_i степени $2k$. Если же $f_\lambda(\omega)$ есть такой полином, то, рассматривая этот случай как предельный и пользуясь (3), мы увидим, что в этом случае необходимо положить $g_{\lambda-\mu}=0$.

Таким образом, *операторы* $Z^\lambda_{\lambda-\mu}$ *определены при всех* λ, μ, *причем в тех случаях, когда их нельзя определить формулой* (2), *т. е. когда* f_λ *есть полином степени* $2k$ *и* $\lambda-\mu$ *равно* $2k$ *или* $-n-2k$, *по определению имеем* $Z^\lambda_{\lambda-\mu}f_\lambda=0$.

При $\lambda-\mu\neq 0, 2, \ldots, -n, -n-2, \ldots$ для операторов $Z^\lambda_{\lambda-\mu}$ имеют место два соотношения:

$$Z^{\lambda-\mu}_{\lambda-\mu-\nu}(Z^\lambda_{\lambda-\mu}f_\lambda)=Z^\lambda_{\lambda-\mu-\nu}f_\lambda;\quad Z^{\lambda-\mu}_\lambda(Z^\lambda_{\lambda-\mu}f_\lambda)=f_\lambda. \tag{5}$$

4. Рассмотрим теперь преобразование Фурье обобщенной функции $r^\lambda f_\lambda$, где $f_\lambda\in H_\lambda$. Тогда будем иметь $(2\pi)^{-n/2}F[r^\lambda f_\lambda(\omega)]=r^{-\lambda-n}h_{-\lambda-n}(\alpha)$. Тем самым мы определили преобразование $f_\lambda(\omega)\to h_{-\lambda-n}(\alpha)=X^\lambda_{-\lambda-n}f_\lambda$. Функцию $h_{-\lambda-n}(\alpha)$ мы будем истолковывать как функцию гиперплоскости пространства S_{n-1}, полярной точке α. Если $f_\lambda(\omega)$ — обычная ограниченная на S_{n-1} функция, то преобразование $f_\lambda\to h_{-\lambda-n}$ можно записать в интегральной форме

$$h_{-\lambda-n}(\alpha)=\frac{2^{\lambda+n/2}\Gamma[(\lambda+n)/2]}{\pi^{(n-1)/2}\Gamma[(-\lambda-n+1)/2]}\int_{S_{n-1}}f_\lambda(\omega)\,|(\alpha\omega)|^{-\lambda-n}\,d\omega. \tag{6}$$

Этот интеграл сходится при $\operatorname{Re}\lambda<-n+1$, при остальных λ его нужно понимать в смысле аналитического продолжения. При $\lambda=-n-2k$; $k=0, 1, \ldots$ эту формулу нужно понимать в предельном смысле, ибо интеграл в ней есть полином степени $2k$, т. е. нулевой элемент в пространстве H_{2k}, а множитель $\Gamma[(\lambda+n)/2]$ обращается в бесконечность. При $\lambda=-n+1$ (6) принимает вид

$$h_{-1}(\alpha)=(2\pi)^{-n/2+1}\int_{(\alpha\omega)=0}f_{-n+1}(\omega)\,d\omega_\alpha, \tag{7}$$

где интеграл распространен на гиперплоскость, полярную точке α.

Обозначим p^λ_ν оператор, переносящий функции f_λ из пространства H_λ в H_ν без фактического их изменения: $f_\nu=p^\lambda_\nu f_\lambda$ ($\lambda, \nu\neq 0, 2, \ldots, -n, -n-2, \ldots$). Тогда операторы $Z^\lambda_{-\lambda-\mu}$ и $X^\lambda_{-\lambda-n}$ оказываются связанными соотношением

$$X^{-\lambda+\mu-n}_{\lambda-\mu}[p^{-\lambda-n}_{-\lambda+\mu-n}(X^\lambda_{-\lambda-n}f_\lambda)]=Z^\lambda_{\lambda-\mu}f_\lambda.$$

5. Рассмотрим теперь задачу о восстановлении функции $f(\omega)$ по известным ее интегралам $h(\alpha)$ по всевозможным гиперплоскостям $(\alpha\omega)=0$ в S_{n-1}. Используя обратное преобразование Фурье для функции $r^{-1}h_{-1}(\alpha)$, можно написать $f_{-n+1}=X^{-1}_{-n+1}h_{-1}$. При нечетном n в силу (6) и (7) это дает

$$f(\omega)=\frac{(-1)^{(n-1)/2}\,[(n-3)/2]!(n-2)!!}{2^{(n-3)/2}\pi^{n-3/2}}\int_{S_{n-1}}|(\alpha\omega)|^{-n+1}\,d\alpha\int_{(\alpha\beta)=0}f(\beta)\,d\beta_\alpha, \tag{9}$$

где интеграл понимается в регуляризованном смысле, как это указывалось в связи с формулой (6). При четном n явная запись полученного решения неудобна. Поэтому мы представим его в другой форме. Положим в (8) $\lambda=-n+1$, $\mu=-n+2$. Тогда левая часть этого равенства будет:

$$(2\pi)^{-n+2}\int_{(\alpha\omega)=0}d\alpha_\omega\int_{(\alpha\beta)=0}f_{-n+1}(\beta)\,d\beta_\alpha=(2\pi)^{-n+2}If(\omega), \tag{10}$$

где $If(\omega)$ есть интеграл по связке гиперплоскостей, проходящих через точку ω, от интегралов $f(\beta)$ по этим гиперплоскостям. Мы получаем $(2\pi)^{-n+2}If=Z^{-n+1}_{-1}f_{-n+1}$, откуда, в силу (6), $f_{-n+1}=(2\pi)^{-n+2}Z^{-1}_{-n+1}If$.

При нечетном n это дает формулу, эквивалентную (9):

$$f(\omega) = \frac{(-1)^{\frac{n-1}{2}}\left(\frac{n-3}{2}\right)!\,(n-2)!}{\pi^{3/2(n-1)}} \int_{S_{n-1}} If(\alpha)\, F\left(\frac{n-1}{2}, \frac{n-1}{2}; \frac{1}{2}; (\alpha\omega)^2\right) d\alpha, \quad (11)$$

где интеграл снова понимается в регуляризованном смысле. При четном n, пользуясь (4), получаем

$$f(\omega) = (2\pi)^{-n+2}\,[1(n-3)-\Delta]\,[3(n-5)-\Delta]\ldots[(n-3)\,1-\Delta]\,If(\omega). \quad (12)$$

Последняя формула впервые была получена Хелгасоном ([2]).

6. Аналогичная теория имеет место и в неэвклидовых пространствах $S^{(q)}_{n-1}$ любого знака кривизны и любого индекса q. Роль функционалов R_λ играют в данном случае обобщенные функции R^t_λ, явный вид которых можно получить из формулы (1), если заменить в ней r на $(r^2 + i0)^{1/2}$ и результат умножить на $e^{\pi q i/2}$, причем на этот раз $r^2 = -x_1^2 - \ldots - x_q^2 + x_{q+1}^2 + \ldots + x_n^2$. При этом целесообразно рассматривать пространства $S^{(q)}_{n-1}$ отрицательной и положительной кривизны совместно, интерпретируя их как гиперсферы мнимоединичного и единичного радиусов с отождествленными диаметрально противоположными точками в псевдоэвклидовом пространстве $R^{(q)}_n$ индекса q. Рассматривая в $R^{(q)}_n$ обобщенные функции $|r|^\lambda f_\lambda(\omega)$, где f_λ — четная обобщенная функция на упомянутых гиперсферах, мы тем же способом, что и раньше, определим операторы $Z^\lambda_{\lambda-\mu}$ и $X^\lambda_{\lambda-n}$. При этом, если f_λ при $\omega \to \infty$ ведет себя как ρ^t, где ρ — расстояние от ω до фиксированной точки $S^{(q)}_{n-1}$ и t не превышает $\mathrm{Re}\,(\lambda+1)$ и $\mathrm{Re}\,(\lambda-\mu+n+1)$, то преобразование $g_{\lambda-\mu} = Z^\lambda_{\lambda-\mu} f_\lambda$ может быть записано с помощью формулы (3), где нужно заменить ядро $F(\ldots;(\alpha\omega)^2)$ на $F(\ldots;(\alpha\omega)^2 - i0)$, причем на этот раз $(\alpha\omega) = -\alpha_1\omega_1 - \ldots - \alpha_q\omega_q + \alpha_{q+1}\omega_{q+1} + \ldots + \alpha_n\omega_n$ и интеграл распространяется на оба пространства $S^{(q)}_{n-1}$.

Пусть теперь оператор p^λ_ν переводит f_λ в f^*_ν таким образом, что $f^*_\nu = f_\lambda$ при $(\omega,\omega) > 0$ и $f^*_\nu = e^{(\lambda-\nu)\pi i/2} f_\lambda$ при $(\omega,\omega) < 0$. Тогда, обозначая $(2\pi)^{-n+2} If = X^{-n+1}_{-1}\,[p^{-1}_{-n+1}(X^{-n+1}_{-1} f_{-n+1})]$, мы получим формулу $f_{-n+1} = Z^{-1}_{-n+1} If$, которая дает решение задачи о восстановлении функции f по известным ее интегралам по гиперплоскостям в пространстве $S^{(q)}_{n-1}$. В случае четного n она принимает вид

$$f(\omega) = (2\pi)^{-n+2}\,[\varkappa 1\cdot(n-3)-\Delta]\,[\varkappa 3(n-5)-\Delta]\ldots[\varkappa(n-3)\cdot 1-\Delta]\,If(\omega), \quad (13)$$

где $\varkappa$ — кривизна пространства в точке ω. Если n нечетно, то в этом случае проще пользоваться решением задачи в виде $f_{-n+1} = X^{-1}_{-n+1}(X^{-n+1}_{-1} f_{-n+1})$. Это решение приводит снова к формуле (9), где внешнее интегрирование распространяется на оба пространства $S^{(q)}_{n-1}$. Заметим здесь, что если рассматривать пространство Лобачевского $S^{(1)}_{n-1}$ и на нем финитную функцию, равную нулю на пространстве положительной кривизны, то в формуле (9) внутренний интеграл представляет собой финитную функцию, равную нулю на пространстве $S^{(1)}_{n-1}$ отрицательной кривизны, и, следовательно, внешний интеграл распространяется на пространство положительной кривизны. Формула (13) для случая финитной функции в пространстве Лобачевского отрицательной кривизны также принадлежит Хелгасону ([2]).

Поступило
5 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. М. Гельфанд, Г. Е. Шилов, Обобщенные функции и действия над ними, М., 1959. [2] S. Helgason, Acta Math., **102**, 3—4, 239 (1959). [3] В. И. Семянистый, ДАН, **134**, № 3 (1960).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

МАТЕМАТИКА

П. Е. СОБОЛЕВСКИЙ

О ЛОКАЛЬНОЙ И НЕЛОКАЛЬНОЙ ТЕОРЕМЕ СУЩЕСТВОВАНИЯ ДЛЯ НЕЛИНЕЙНЫХ ПАРАБОЛИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ ВТОРОГО ПОРЯДКА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 15 VII 1960)

1. Пусть Ω — ограниченная область m-мерного пространства с границей S. Рассматривается вопрос о существовании решения уравнения *

$$v'_t - a_{ik}(t, x, v, v'_{x_1}, \ldots, v'_{x_m})\, v''_{x_i x_k} = f(t, x, v, v'_{x_1}, \ldots, v'_{x_m}), \qquad (1)$$

удовлетворяющего начальному условию

$$v(0, x) = v_0(x) \qquad (2)$$

и на границе S одному из условий

$$v(t, x) = 0 \qquad (3)$$

или $a_{ik}(t, x, v, v'_{x_1}, \ldots, v'_{x_m})\, v'_{x_k} \cos(\mathbf{n}, x_i) + \sigma(t, x, v, v'_{x_1}, \ldots, v'_{x_m})\, v = 0.$

Здесь $\mathbf{n}$ — вектор нормали к поверхности S.

Граница S, а также функции, входящие в уравнение (1) и граничные условия (3), предполагаются достаточно гладкими. Форма $a_{ik}\gamma_i\gamma_k$ предполагается положительно-определенной, а функция σ неотрицательной.

В ряде работ последнего времени были исследованы различные частные типы такой задачи (см., например, [1] и имеющуюся там библиографию).

Смешанная задача (1), (2), (3) для уравнения в частных производных может быть сведена [2,3], к задаче Коши для обыкновенного дифференциального уравнения

$$v' + A(t, v)\, v = f(t, v), \quad v(0) = v_0, \qquad (4)$$

в некотором функциональном пространстве, например пространстве $L_p(\Omega)$.

При каждой функции v из некоторой совокупности $A(t, v)$ — это действующий в $L_p(\Omega)$ линейный оператор, определяемый эллиптическим дифференциальным выражением **

$$-a_{ik} z''_{x_i x_k} \qquad (5)$$

и одним из граничных условий

$$z = 0 \quad \text{или} \quad a_{ik} z'_{x_k} \cos(\mathbf{n}, x_i) + \sigma z = 0. \qquad (6)$$

2. Можно показать, что оператор $A(t, v) + \lambda I$ имеет ограниченный обратный при любом λ с $\operatorname{Re}\lambda \geqslant \lambda_0$ и что справедлива оценка

$$\|[A(t, v) + \lambda I]^{-1}\|_{L_p} \leqslant C_p\, [|\lambda| + 1]^{-1}. \qquad (7)$$

---

* Здесь и в дальнейшем подразумевается суммирование по одинаковым индексам от 1 до m.

** Функции a_{ik}, σ зависят от t, x, v, v'_{x_l}.

Операторы, обладающие такими свойствами, были изучены в ([4],[5]). В ([5],[6]) показано, что для таких операторов можно строить дробные степени, обладающие свойствами, аналогичными свойствам положительно-определенных самосопряженных операторов в гильбертовом пространстве.

Если выполнено первое из граничных условий (6), то область определения $D\,[A\,(t,\,v)]$ оператора $A\,(t,\,v)$ не зависит от t и v. В случае выполнения второго из граничных условий (6) можно показать, что $D\,[A^{1/2+\varepsilon}(t,\,v)] \subset D\,[A^{1/2-\varepsilon}(\tau,\,w)]$ при любом $\varepsilon > 0$.

На дифференциальные уравнения (4) с такими операторами переносится развитая в ([3]) теория для уравнений в гильбертовом пространстве с положительно-определенным самосопряженным оператором.

Обозначим через $U_v\,(t,\,0)\,v_0$ решение линейной однородной задачи

$$z' + A\,(t,\,v)\,z = 0, \qquad z\,(0) = v_0. \tag{8}$$

С помощью оператора $U_v\,(t,\,v)$ нелинейная задача (4) сводится ([2], [3]) к нелинейной задаче

$$v\,(t) = U_v\,(t,\,0)\,v_0 + \int_0^t U_v\,(t,\,s)\,f\,(s,\,v)\,ds. \tag{9}$$

Можно показать, что при достаточно малом $t_0 > 0$ оператор $U_v\,(t,\,0)\,v_0 + \int_0^t U_v\,(t,\,s)\,f\,(s,\,v)\,ds$ переводит множество функций $v\,(t,\,x)$, удовлетворяющих начальному условию (2) и вместе со своими первыми производными по пространственным переменным некоторому условию Гёльдера по совокупности переменных при $0 \leqslant t \leqslant t_0$, $x \in \Omega$ в свою компактную часть и что, кроме того, этот оператор непрерывен. Из принципа Шаудера вытекает тогда локальная теорема существования решения задачи (4) и локальная теорема существования классического решения задачи (1), (2), (3). Отметим, что существование решения смешанной задачи (1), (2), (3) удается установить без всяких ограничений на рост нелинейностей.

3. Существенную роль при доказательстве этих фактов играет вопрос о том, в какие пространства из $L_p\,(\Omega)$ ограниченно (или вполне непрерывно) действуют операторы

$$A^{-\rho}(t,\,v), \qquad \frac{\partial}{\partial x_i} A^{-\rho}(t,\,v).$$

Заметим, что впервые вопрос о таких свойствах дробных степеней операторов был поставлен и изучен в (˜). В случае первого из граничных условий (6) ответ на этот вопрос вытекает из общих теорем ([8],[9]).

В случае второго из граничных условий (6) мы сначала строим полугруппу $e^{-\tau A(t)}$ $(\tau \geqslant 0)$ с помощью функции Грина для параболического уравнения. Существование функции Грина и нужные свойства устанавливаются классическими методами с помощью интегральных уравнений (см., например, ([10])). Наконец, отрицательные дробные степени $A^{-\rho}(t,\,v)$ получаются с помощью формулы для гамма-функции (см. ([11])).

4. Оказывается, что величина t_0 в конечном счете зависит от величины $\|A^{\rho}\,(0,\,v_0)\,v_0\|_{L_p}$ при некотором $\rho \in [0,\,1)$ и достаточно большом p. Поэтому, если удается установить априорную оценку

$$\sup_{0 \leqslant t \leqslant T} \|A^{\rho}\,(t,\,v)\,v\|_{L_p} \leqslant C_p\,(T), \tag{10}$$

то справедлива нелокальная теорема существования *.

---

* Такой подход к доказательству нелокальных теорем существования был разработан ранее М. А. Красносельским, С. Г. Крейном и П. Е. Соболевским (см. ([13])).

Мы установим указанную априорную оценку для классических решений более простого уравнения.

$$v'_t - a_{ik}(t, x)\, v''_{x_i x_k} + a_i(t, x, v)\, v'_{x_i} + a(t, x, v) = 0 \tag{11}$$

и более простых граничных условий

$$v(t, x) = 0 \quad \text{или} \quad a_{ik}(t, x)\, v'_{x_k} \cos(\mathbf{n}, x_i) + \sigma(t, x, v)\, v = 0. \tag{12}$$

Лемма. *Для любого* $\varepsilon > 0$ *имеет место неравенство* *

$$\| v'_{x_i} \|_{L_p} \leqslant \varepsilon \| A(t)\, v \|_{L_p} + c_p(\varepsilon, T) \| v \|_{L_p}. \tag{13}$$

Доказательство проводится методами, указанными в пункте 3.

5. Будем предполагать, что выполнена односторонняя оценка

$$a(t, x, v) v \geqslant -M(T)\, v^2 - N(T) \quad (0 \leqslant t \leqslant T,\ x \in \bar{\Omega}). \tag{14}$$

Тогда из принципа максимума легко следует, что

$$\max_{t \in [0, T],\, x \in \bar{\Omega}} |v(t, x)| \leqslant A(T) \max_{x \in \bar{\Omega}} |v_0(x)|. \tag{15}$$

Для этого нам только и требуется односторонняя оценка (14).

Продифференцировав уравнение (11) по t, найдем, что

$$v''_{tt} - [a_{ik} v''_{x_k x_i t} + (a_{ik})'_t v'_{x_k}]'_{x_i} + (a_{ik})''_{x_i t} v'_{x_k} + (a_{i,k})'_{x_i} v''_{x_k t} + (a_i)'_t v'_{x_i} +$$
$$+ D'_{x_i}(a_i)\, v'_t - (a_i)'_{x_i} v'_t + a_i v''_{x_i t} + a'_t + a'_v v'_t = 0. \tag{16}$$

Здесь символ D'_{x_i} означает полную частную производную по x_i. Дифференцирование по t граничных условий дает

$$v'_t = 0 \quad \text{или} \quad (a_{ik})'_t v'_{x_k} \cos(\mathbf{n}, x_i) + a_{ik} v''_{x_k t} \cos(\mathbf{n}, x_i) +$$
$$+ \sigma'_t v + \sigma'_v v'_t v + 6 v'_t = 0. \tag{17}$$

Умножим обе части тождества (16) на $v_t |v'_t|^{p-2}$ и проинтегрируем по Ω. Во втором и шестом слагаемых произведем интегрирование по частям с учетом граничных условий (17). Получим тождество, которое мы обозначим (*).

Из положительной определенности формы $a_{ik} \gamma_i \gamma_k$ следует

$$\int_\Omega a_{ik} v''_{x_k t} (v'_t |v'_t|^{p-2})'_{x_i} dx \geqslant \lambda_p(T) \int_\Omega |v''_{x_i t}|^2 |v'_t|^{p-2} dx. \tag{18}$$

Применив к тождеству (*) оценку (18) и неравенство Гёльдера, получим

$$\left[\int_\Omega |v'_t|^p dx\right]'_t \leqslant A_p(T) \int_\Omega |v'_t|^p dx + B_p(T). \tag{19}$$

При этом для оценки интеграла $\int_\Omega |v'_{x_i}|\, |v'_t|^{p-1} dx$ надо учесть, что

$$\| v'_{x_i} \|_{L_p} \leqslant \varepsilon \| v'_t \|_{L_p} + C(\varepsilon, T). \tag{20}$$

---

* Здесь $A(t)$—оператор, определяемый дифференциальным выражением $-a_{ik}(t, x)\, v''_{x_i x_k}$ и граничными условиями (13).

Действительно, из (11), (13) и (15) вытекает

$$\| A(t)\, v \|_{L_p} \leqslant C_p(T) \| v_t' \|_{L_p} + D_p(T). \tag{21}$$

Применив далее (15), получим (20).

В случае выполнения второго из граничных условий (17) надо, кроме того, учесть неравенство

$$\int_S | v_t' |^p \, dx \leqslant \varepsilon \int_\Omega | v''_{x_i, t} |^2 | v_t' |^{p-2} \, dx + C(\varepsilon) \int_\Omega | v_t' |^p \, dx, \tag{22}$$

вытекающее из теорем вложения С. Л. Соболева и неравенства Гёльдера.

Из (19) легко следует

$$\| v_t' \|_{L_p} \leqslant E_p(T). \tag{23}$$

Отсюда из (21) вытекает требуемая априорная оценка

$$\| A(t)\, v \|_{L_p} \leqslant F_p(T). \tag{24}$$

6. Отметим, что априорная оценка (24) получена нами без предварительной оценки $\max\limits_{x \in \bar{\Omega}} | v_{x_i}' |$. Такие оценки вытекают как следствие из оценки (24) (пункт 3). Оценка $\max\limits_{x \in \bar{\Omega}} | v_{x_i}' |$ является обычно наиболее трудным этапом доказательства. При этом используются, например, тонкие конструкции Шаудера ([12]).

Воронежский сельскохозяйственный институт

Поступило
7 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Чжоу Юй-линь, Матем. сборн., **47** (89), № 4 (1959). [2] М. А. Красносельский, С. Г. Крейн, П. Е. Соболевский, ДАН, **111**, № 1 (1956). [3] П. Е. Соболевский, ДАН, **130**, № 2 (1960). [4] K. Iosida, Proc. Japan Acad., **34**, № 6 (1958). [5] М. З. Соломяк, ДАН, **122**, № 5 (1958). [6] М. А. Красносельский, П. Е. Соболевский, ДАН, **129**, № 3 (1959). [7] М. А. Красносельский, Топологические методы в теории линейных интегральных уравнений, 1956. [8] С. Г. Крейн, П. Е. Соболевский, ДАН, **118**, № 2 (1958). [9] В. П. Глушко, С. Г. Крейн, ДАН, **122**, № 6 (1958). [10] В. Погожельский, Матем. сборн., **47** (89), № 4 (1959). [11] П. Е. Соболевский, ДАН, **128**, № 1 (1959). [12] О. А. Ладыженская, ДАН, **107**, № 5 (1956). [13] М. А. Красносельский, Тезисы докл. на научн. конф. Воронежск. с.-х. инст., 1957.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

МАТЕМАТИКА

Д. К. ФАДДЕЕВ

О ГРУППЕ КЛАССОВ ДИВИЗОРОВ НА НЕКОТОРЫХ АЛГЕБРАИЧЕСКИХ КРИВЫХ

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 23 VII 1960)

1°. Целью настоящей заметки является изложение схемы (с опущенными деталями) доказательства конечности группы классов дивизоров нулевой степени в полях алгебраических функций $k_0(x, y)$, $y^l = x^k(1-x)$ при $l = 5, 7$; $1 \leqslant k \leqslant l-2$ и при $l = 11$, $k = 1, 5, 9$. Поле констант k_0 есть поле рациональных чисел с присоединенным примитивным корнем ε l-й степени из 1.

2°. Пусть k_0 — произвольное поле характеристики 0, алгебраически замкнутое в поле $S = k_0(x, y)$ алгебраических функций одной переменной. Предположим, что в поле S существуют дивизоры первой степени. Пусть $\bar{k}_0$ — алгебраическое замыкание k_0 и $\bar{S} = k_0(x, y)$. Любому классу A дивизоров поля S можно сопоставить конечное алгебраическое расширение k_A поля k_0, образованное элементами поля $\bar{k}$, инвариантными относительно группы всех автоморфизмов $\bar{k}_0/k_0$, переводящих какой-либо дивизор класса A в эквивалентные. Поле k_A обладает тем свойством, что в $S_A = k_A(x, y)$ существует рациональный (относительно k_A) дивизор из класса A (см., например, [1], теоремы 8 и 9), и всякое поле k' такое, что в поле $k'(x, y)$ существует рациональный (относительно k') дивизор из класса A, содержит k_A. Всякое подполе $k' \supseteq k_A$ поля $\bar{k}_0$ будем называть полем определения класса A.

3°. Пусть $S = k_0(x, y)$, $y^l = x^k(1-x)$, $1 \leqslant k \leqslant l-2$, l простое, k_0 содержит примитивный корень ε степени l из 1. Род g поля S равен $\frac{l-1}{2}$. Имеют место следующие разложения на простые дивизоры: $(x) = P_0^l P_\infty^{-l}$; $(1-x) = P_1^l P_\infty^{-l}$; $y = P_0^k P_1 P_\infty^{-l-1}$. На якобиевом многообразии поля $S = \bar{k}_0(x, y)$ определено комплексное умножение на целые числа поля $R(\varepsilon)$, индуцированные автоморфизмом $x \to x$, $y \to y\varepsilon$ поля S [2]. Уравнение $B^{1-\varepsilon} = A$ при данном классе A дивизоров нулевой степени поля S имеет ровно l решений, и если B_0 — одно из них, то остальные суть $B_0 M_0^a$, $1 \leqslant a \leqslant l-1$, M_0 — класс, содержащий $P_0 P_\infty^{-1}$. Отсюда легко выводится, что если класс A рационален над полем $k(x, y)$, то минимальное над k поле k' определения классов B или равно k, или является его циклическим расширением степени l.

4°. Каждому классу A дивизоров нулевой степени поля $S(x, y)$, рациональному над $k \supseteq k_0$, сопоставим в качестве инварианта элемент группы k^*/k^{*l} по формуле $j(A) = ((x), \mathfrak{A})\, k^{*l}$, где $\mathfrak{A}$ — какой-либо рациональный над k дивизор из класса A,

$$\mathfrak{A} = \prod P_i^{a_i}; \quad ((x), \mathfrak{A}) = \prod_\varepsilon (x(P_i))^{a_i} \text{ [1]}.$$

В последнем произведении множители, соответствующие точкам P_0 и P_∞, если они присутствуют в разложении дивизора $\mathfrak{A}$, должны быть опу-

щены. Легко проверить, что $j(A)$ не зависит от выбора представителя $\mathfrak{A}$ в классе A. Отображение $A \to j(A)$, очевидно, гомоморфно. Группа значений инвариантов (при фиксированном k) порождается нормами абсцисс точек на кривой $y^l = x^k(1-x)$ с алгебраическими над k координатами.

5°. Теорема 1. *Пусть A — класс дивизоров нулевой степени поля $k(x, y)$, $k \supseteq k_0$. Для того чтобы уравнение $B^{\varepsilon-1} = A$ было разрешимо в группе рациональных над $k(x, y)$ классов, необходимо и достаточно, чтобы $j(A) = 1$.*

Доказательство. Если $A = B^{\varepsilon-1}$, то $j(A) = 1$, так как при любом $\mathfrak{A} \in A$ абсциссы точек, из которых составлены дивизоры $\mathfrak{A}^\varepsilon$ и $\mathfrak{A}$ одинаковы. Для доказательства достаточности прежде всего заметим, что если $j(A) \neq 1$, то поле $k_1 = k(\sqrt[l]{j(A)})$ — циклическое степени l над k, и оно содержится в минимальном поле определения класса B, которое, в силу 3°, само циклическое степени l над k. Поэтому B рационален над k_1. Остается проверить справедливость этого утверждения и для случая $j(A) = 1$. Это осуществляется посредством рассмотрения «общего класса», для которого утверждение будет справедливым. При переходе к специализациям в классы, рациональные над k, справедливость утверждения не нарушится.

6°. Пусть теперь $k_0 = R_l(\varepsilon)$ — l-адическое пополнение поля деления круга на l частей. Известно, что $k_0 = R_l(\lambda)$, где $\lambda^{l-1} = -l$. В качестве представителей элементов группы k_0^*/k_0^{*l} могут быть взяты $E_0 = \lambda$, $E_1 = \varepsilon$, $E_a = \exp(\lambda^a)$, $2 \leqslant a \leqslant l$.

Теорема 2. *Группа инвариантов классов дивизоров нулевой степени поля $k_0(x, y)$, $y^l = x^k(1-x)$, порождается числами E_a при $a = \frac{l-1}{2}$, $\frac{l+3}{2} \leqslant a \leqslant l$, если $\left(\frac{W}{l}\right) = 1$ или $\frac{l+1}{2} \leqslant a \leqslant l$, если $\left(\frac{W}{l}\right) \neq 1$. Здесь скобки обозначают квадратичный символ Лежандра,*

$$W = \frac{2k}{(k+1)^3} \frac{1}{l} \left[\frac{k^{k(l-1)}}{(k+1)^{(k+1)(l-1)}} - 1 \right].$$

Доказательство основано на рассмотрении явных формул (в виде бесконечных рядов) для абсцисс решений уравнения $x^k(1-x) = y^l$ в алгебраических расширениях поля k_0 с последующим переходом к нормам.

Теорема Римана — Роха позволяет ограничиться расширениями, степень которых не превосходит $g = \frac{l-1}{2}$.

7°. Если k_0 — конечное расширение поля $R(\varepsilon)$, то, согласно теореме А. Вейля ([3]), число образующих группы классов дивизоров нулевой степени конечно. Легко видеть, что число образующих группы инвариантов (совпадающее с числом образующих группы $A/A^{\varepsilon-1}$) равно $\frac{r}{l-1} + 1$, где r — число образующих бесконечного порядка группы классов дивизоров нулевой степени. Слагаемое 1 появляется за счет классов с периодом l^m, $m \geqslant 1$, которые для кривых $y^l = x^k(1-x)$ заведомо существуют. С другой стороны, легко видеть, что группа инвариантов содержится в группе $(\alpha : k_0^{*l})$, где α — числа, главные идеалы для которых являются l-ми степенями. Поэтому $\frac{r}{l-1} + 1 \leqslant \frac{n}{2} + \rho$. Здесь n — абсолютная степень поля k_0; ρ — число образующих l-примарной части группы классов идеалов поля k_0.

8°. Пусть теперь $k_0 = R(\varepsilon)$ и l — регулярное простое число. В этом случае $\rho = 0$. Основные единицы могут быть выбраны l-равными (после погружения в поле $R_l(\varepsilon)$) единицам $E_1 = \varepsilon$, E_{2a}, $a = 1, \ldots, \frac{p-3}{2}$, причем единицы поля $R(\varepsilon)$, являющиеся l-ми степенями в поле $R_l(\varepsilon)$, будут l-ми степенями и в поле $R(\varepsilon)$. В качестве инвариантов классов в поле $R(\varepsilon)$ могут реализоваться только те единицы поля $R(\varepsilon)$, которые являются инвариан-

тами классов в поле $R_l(\varepsilon)$. Применяя теорему 2, легко получить оценки $\frac{r}{l-1}+1 \leqslant M$, где

$$M=\frac{l-1}{4} \quad \text{при} \quad l \equiv 1\ (4), \quad \left(\frac{W}{l}\right)=1;$$
$$M=\frac{l-5}{4} \quad \text{при} \quad l \equiv 1\ (4), \quad \left(\frac{W}{l}\right)\neq 1;$$
$$M=\frac{l-3}{4} \quad \text{при} \quad l \equiv 3\ (4), \quad \left(\frac{W}{l}\right)\neq 1;$$
$$M=\frac{l-7}{4} \quad \text{при} \quad l \equiv 3\ (4), \quad \left(\frac{W}{l}\right)=1.$$

Эти оценки дают при $l=5$ и $l=7$, что $r=0$, т. е. при $l=5$ и $l=7$ группа классов дивизоров оказывается конечной. При $l=11$ при $k=1, 5, 9$ (соответствующие кривые бирационально эквивалентны) получается тоже $r=0$. Для кривых же при $k=2, 3, 4, 6, 7, 8$ (которые тоже бирационально эквивалентны) вопрос о конечности группы классов дивизоров нулевой степени остается открытым. Он остается открытым и для всех простых $l \geqslant 13$.

9^0. Для кривых Ферма $x^5+y^5=1$, $x^7+y^7=1$ группа классов дивизоров нулевой степени конечна, ибо якобиево многообразие кривой $x^l+y^l=1$ отображается с конечным ядром на прямую сумму якобиевых многообразий кривых $x^k(1-x)=y^l$, $k=1,2,\ldots,l-2$ ([4]).

10^0. Кривая $x^2(1-x)=y^7$ бирационально эквивалентна кривой Клейна $x^3y+y^3+x=0$, так что группа классов для этой кривой над полем $R(\sqrt[7]{1})$ конечна. В этом можно убедиться и посредством разложения якобиева многообразия (см. ([2])) на три кривые рода 1, каждая из которых бирационально эквивалентна (над полем $R(\varepsilon)$) кривой $y^2=x^3-{}^5/_7\,x+{}^2/_7$, на которой число точек в поле $R(\varepsilon)$ подсчитывается непосредственно и оказывается равным 28.

11^0. Для кривой $x^6+y^6=1$ в поле рациональных чисел группа классов дивизоров нулевой степени бесконечна, ибо она бесконечна для подполя $R(u, v)$ поля $R(x, y)$, $u=\frac{x^6-y^6}{x^3y^3}$, $v=\frac{1}{x^2y^2}$, $u^2+4=v^3$.

Ленинградское отделение
Математического института им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
20VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. К. Фаддеев, Вестн. ЛГУ, № 7 (1957). [2] S. Lefschetz, Trans. Am. Math. Soc., 22, № 3, 327 (1922). [3] A. Weil, Acta Math., 52 (1959). [4] Д. К. Фаддеев, ДАН, 134, № 4 (1950).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

МАТЕМАТИКА

С. А. ЧУНИХИН

ОБ ИНДЕКСИАЛАХ КОНЕЧНЫХ ГРУПП

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 21 VII 1960)

§ 1. В работах ([1-4]) нами был предложен и разработан способ «индексиалов» для нахождения подгрупп у конечных групп и с его помощью была получена общая теорема о существовании подгрупп, охватывающая как частные случаи многие основные предшествующие результаты в этой области.

В настоящей работе с целью усиления этой теоремы вводятся понятия правильного индексиала, расширения индексиала и меры разрешимости конечной группы и с их помощью уточняются утверждения 5) и 6) теоремы статьи ([4]) и обобщается теорема 2 из ([1,2]).

Основным результатом настоящей работы является теорема 5.

§ 2. Мы будем пользоваться определениями и обозначениями, введенными в ([3]), а также следующими:

1) Последовательность w и фактор-группы $\mathfrak{F}_i/\mathfrak{G}_i$, $i \in w$, из статьи ([3]) назовем соответственно базисом и факторами индексиала $(h)_{R,f}$.

2) Пусть I — последовательность индексов некоторого композиционного (главного) ряда конечной группы $\mathfrak{G}$, и пусть $I_{\text{пр}}$ — подпоследовательность всех тех индексов из I, которые являются простыми числами; тогда число $\overline{I}_{\text{пр}}$ (значение символа $\overline{I}_{\text{пр}}$ см. в ([3])) назовем мерой разрешимости (сильной разрешимости) группы $\mathfrak{G}$.

3) Индексиал $(h)_{R,f}$ назовем правильным, если он удовлетворяет следующим двум требованиям: а) группа $\mathfrak{G}$ имеет по крайней мере одну подгруппу $\mathfrak{H}$ порядка h, входящую в $\mathfrak{G}_{\beta-1}$; б) для каждого $i \in w$ будет $\mathfrak{F}_i = [\mathfrak{H} \cap \mathfrak{G}_{i-1}]\,\mathfrak{G}_i$. Подгруппу $\mathfrak{H}$ в этом случае назовем подходящей подгруппой индексиала (для индексиала) (h).

4) Пусть w — общий базис; f_β, $f_{\beta+1}$, . . ., f_ω и $\varphi_\beta = c_\beta f_\beta$, $\varphi_{\beta+1} = c_{\beta+1}f_{\beta+1}$, . . ., $\varphi_\omega = c_\omega f_\omega$ (c_β, $c_{\beta+1}$, . . ., c_ω — натуральные числа, из которых $c_\beta = 1$) — компоненты соответственно индексиалов $(h)_{R,f}$ и $(ch)_{R,\varphi}$, $c = c_\beta c_{\beta+1} \ldots c_\omega$, группы $\mathfrak{G}$. Если для каждого $i \in w$ фактор $\mathfrak{E}_i/\mathfrak{G}_i$ порядка $c_i f_i$ индексиала $(ch)_{R,\varphi}$ является расширением в $\mathfrak{G}_{i-1}/\mathfrak{G}_i$ соответствующего ему фактора $\mathfrak{F}_i/\mathfrak{G}_i$ индексиала $(h)_{R,f}$ при помощи группы $\mathfrak{E}_i^*$ порядка c_i, то индексиал $(ch)_{R,\varphi}$ назовем расширением индексиала $(h)_{R,f}$. Число c назовем мерой расширения индексиала (h).

5) Расширение $(ch)_{R,\varphi}$ индексиала $(h)_{R,f}$ назовем: а) разрешимым (специальным), если каждая группа $\mathfrak{E}_i^*$, $i \in w$, разрешимая (специальная); б) арифметически замкнутым, если $\Pi(c_i) \subseteq \subseteq \Pi(f_\beta f_{\beta+1} \ldots f_{i-1})$ для всех $i = \beta+1, \beta+2, \ldots, \omega$; в) специально арифметически замкнутым (с. а. з.), если $(ch)_{R,\varphi}$ есть специальное и арифметически замкнутое расширение индексиала $(h)_{R,f}$; г) правильным, если $(ch)_{R,\varphi}$ есть правильный индексиал; д) правильным с. а. з., если $(ch)_{R,\varphi}$ есть правильное и с. а. з. расширение индексиала $(h)_{R,f}$; е) тривиальным с. а. з., если $c_i = 1$ для каждого $i \in w$.

6) Индексиал, не допускающий никаких с. а. з. расширений, кроме тривиального, назовем с. а. з. максимальным.

7) Если f_i^*, $i \in w$, — мера разрешимости фактора $\mathfrak{F}_i / \mathfrak{G}_i$ индексиала $(h)_{R,\,f}$, то $h^* = f_\beta^* f_{\beta+1} \cdot \ldots f_\omega^*$ назовем мерой разрешимости $(h)_{R,\,f}$.

3. Приведем полученные нами результаты.

Теорема 1. *Если $(h)_{R,\,f}$ — правильный индексиал и $\mathfrak{H}$ — его подходящая подгруппа, то факторы ряда*

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H} \cap \mathfrak{G}_{\beta-1} \supseteq \mathfrak{H} \cap \mathfrak{G}_\beta \supseteq \ldots \supseteq \mathfrak{H} \cap \mathfrak{G}_\omega = \mathfrak{E}$$

нормальных делителей $\mathfrak{H}$ соответственно изоморфны факторам индексиала $(h)_{R,\,f}$.

Теорема 2. *Если $(h)_{R,\,f}$ — правильный индексиал и $\mathfrak{H}$ — его подходящая подгруппа, то мера разрешимости $\mathfrak{H}$ равна мере разрешимости $(h)_{R,\,f}$.*

Теорема 3. *Если $(ch)_{R,\,\varphi}$ — разрешимое расширение индексиала $(h)_{R,\,f}$, то мера разрешимости $(ch)_{R,\,\varphi}$ равна ch^*, где c — мера расширения и h^* — мера разрешимости $(h)_{R,\,f}$.*

Теорема 4. *Если $(ch)_{R,\,\varphi}$ — правильное и разрешимое расширение индексиала $(h)_{R,\,f}$, то мера разрешимости подходящей подгруппы $\mathfrak{H}$ индексиала $(ch)_{R,\,\varphi}$ равна ch^*, где c — мера расширения и h^* — мера разрешимости $(h)_{R,\,f}$.*

Теорема 5. *Всякий индексиал имеет по крайней мере одно правильное с. а. з. расширение.*

Теорема 6. *Всякий с. а. з. максимальный индексиал является правильным.*

Институт математики и вычислительной техники
Академии наук БССР

Поступило
18 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. А. Чунихин, ДАН, **121**, №2, 243 (1958). [2] С. А. Чунихин, Изв. Высш. учебн. завед., сер. матем., № 1 (14), 227 (1960). [3] С. А. Чунихин, ДАН, **126**, № 2 284 (1959). [4] С. А. Чунихин, ДАН, **128**, № 6, 1135 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

МАТЕМАТИКА

А. С. ШВАРЦ

О НЕКОТОРЫХ ПОНЯТИЯХ, СВЯЗАННЫХ С ПОНЯТИЕМ РОДА РАССЛОЕННОГО ПРОСТРАНСТВА

(Представлено академиком П. С. Александровым 7 VII 1960)

Будем пользоваться определениями и обозначениями заметок ([1-3]).

Пусть G — топологическая группа. Пространство группы G рассматриваем как G-пространство, считая, что группа G действует в нем с помощью левых сдвигов. Соединение $G * \ldots * G$ k экземпляров G-пространства G будем обозначать A_k, а пространство траекторий $(A_k)_G$ группы G в A_k обозначим B_k. Конусом над G-пространством X назовем G-пространство $X * G$.

Род G-пространства X (т. е. род расслоения $X \to X_G$) обозначем $g(X)$; в силу теоремы 5 заметки ([1]) род G-пространства X может быть определен как наименьшее k, для которого существует допустимое отображение G-пространства X в G-пространство A_k. Гомологический род G-пространства X обозначаем $h(X)$.

Легко видеть, что род конуса $X * G$ над G-пространством X либо равен роду G-пространства X, либо превышает его на единицу: $g(X) \leqslant g(X*G) \leqslant g(X) + 1$. Это замечание подсказывает следующее

Определение 1. *S-родом G-пространства X* (обозначается $Sg(X)$) назовем наименьшее из чисел k, для которых $g(X * A_l) \leqslant k + l$ при достаточно больших l.

Очевидно, что $Sg(X) \leqslant g(X)$. Можно доказать, что в случае, когда группа G конечна, $h(X * G) = h(X) + 1$ и, следовательно, в этом случае $h(X) \leqslant Sg(X)$.

Отметим следующее предложение:

Если $f\colon X \to Y$ — допустимое отображение G-пространства X в G-пространство Y и $Sg(X) = Sg(Y)$, то отображение f не гомотопно нулю.

Если группа G конечна, то в этом утверждении условие $Sg(X) = Sg(Y)$ можно заменить условием $h(X) = h(Y)$.

М. А. Красносельский поставил в книге ([5]) вопрос, который может быть выражен в принятых здесь обозначениях следующим образом: если $G = Z_2$ — группа второго порядка, то для любого G-пространства X имеет место равенство $Sg(X) = g(X)$ (иначе говоря, всегда $g(X * Z_2) = g(X) + 1$). Приведем пример, дающий отрицательный ответ на этот вопрос.

Поставим в соответствие каждому отображению $\varphi\colon S^m \to S^n$ m-мерной сферы в n-мерную Z_2-пространство E_φ с помощью следующей конструкции: пространство E_φ получается из сферы S^n приклеиванием двух $(m+1)$-мерных шаров, первый из которых приклеивается с помощью отображения φ, а второй — с помощью отображения $T\varphi$ (T — центральная симметрия сферы S^n), единственный нетривиальный элемент группы Z_2 действует на сфере $S^n \subset E_\varphi$ как центральная симметрия T, а приклеенные шары меняет местами. Если $\alpha \in \pi_m(S^n)$, $\varphi\colon S^m \to S^n$ — отображение из класса α, то род Z_2-пространства E_φ не зависит от выбора отображения φ, поэтому мы можем ввести обозначение $g(\alpha) = g(E_\varphi)$.

Имеет место следующее утверждение:

Если $\alpha \in \pi_m(S^n)$, *где* $n \leqslant 3$, $n = 7$ *или* $m < 2n - 1$, *то* $g(\alpha) = n + 1$ *в случае, если элемент* α *имеет нечетный порядок, и* $g(\alpha) = n + 2$ *в противном случае.*

Нетрудно проверить, что $E_\varphi * Z_2 = E_{S\varphi}$, где $S\varphi$ — надстройка над отображением φ; поэтому для того, чтобы опровергнуть предположение Красносельского, достаточно построить такой элемент $\alpha \in \pi_m(S^n)$, что $g(S\alpha) \neq g(\alpha) + 1$. Но из сформулированного выше предложения вытекает, что для любого элемента $\alpha \in \pi_3(S^2)$, имеющего четный инвариант Хопфа, будет $g(\alpha) = g(S\alpha) = 4$.

Определение 2. Дуальным родом G-пространства X (обозначается $\tilde{g}(X)$) назовем наибольшее из чисел k, для которых существует допустимое отображение G-пространства A_k в X.

Определение 3. Дуальным гомологическим родом G-пространства X (обозначается $h(X)$) назовем наименьшее из чисел k, для которых найдется класс когомологий z классифицирующего пространства B_G группы G (с коэффициентами в локальной системе), удовлетворяющий условиям $\varphi^*(z) = 0$, $\varphi^*_{k+1}(z) \neq 0$ (через φ, φ_{k+1} обозначены характеристические отображения X_G в B_G и $B_{k+1} = (A_{k+1})_G$ в B_G). Если группа G дискретна, то условие $\varphi^*_{k+1}(z) \neq 0$, фигурирующее в этом определении, можно заменить условием $\dim z \leqslant k$.

Легко убедиться, что $\tilde{g}(X) \leqslant \tilde{h}(X)$.

Пусть X — G-пространство, $B \to B_G$ — универсальное расслоение с группой G. Обозначим через X'_G пространство траекторий $(X \times B)_G$ группы G, действующей покоординатно в $X \times B$; это пространство слабо гомотопически эквивалентно пространству X_G. Проекция $X \times B \to B$ порождает отображение $p\colon X'_G = (X \times B)_G \to B_G$. Отображение p является расслоением со слоем X; это расслоение будет обозначаться через $\mathfrak{B}(X'_G, B_G, X, p)$ (см. [4], стр. 209).

Задача о вычислении дуального рода может быть сведена к задаче о возможности построения секущей поверхности с помощью следующей теоремы:

Пусть X — G-*полиэдр*, G — *группа Ли* (*не обязательно связная*), $\mathfrak{B}'(Z, B_k, X, p')$ — *расслоение, индуцированное над* B_k *расслоением* $\mathfrak{B}$ *с помощью отображения* $\varphi_k\colon B_k \to B_G$ (*характеристического отображения расслоения* $A_k \to B_k$). *Тогда* $\tilde{g}(X) \geqslant k$ *в том и только том случае, когда у расслоения* $\mathfrak{B}'$ *существует секущая поверхность.*

Применяя теорему о первом препятствии к распространению секущей поверхности, получаем следующее утверждение:

Пусть пространство группы G *является* d-*мерным полиэдром,* X — G-*полиэдр, асферичный в размерностях* $< s$ $(s \geqslant 2)$. *Если* $s \geqslant (d+1)(k-1)$, *то* $\tilde{g}(X) \geqslant k$; *если* $s = (d+1)(k-1) - 1$, *то* $\tilde{g}(X) = k - 1$ *в том и только том случае, когда* $\tilde{h}(X) = k - 1$.

Пусть G — дискретная группа, $G = S^1$ или $G = S^3$ (в этих случаях пространство группы G асферично в размерностях $< d$, где $d = \dim G$ — размерность этого пространства). Тогда *дуальный род* G-*полиэдра* $X \geqslant k$ *в том и только том случае, если над* $(d+1)(k-1)$-*мерным остовом базы* B_G *расслоения* $\mathfrak{B}(X'_G, B_G, X, p)$ *существует секущая поверхность.*

Пользуясь этим утверждением и применяя известные результаты о втором препятствии к распространению секущей поверхности ([6],[7]), можно дать выраженные через гомологические свойства пространств X и X_G условия для того, чтобы выполнялось равенство $\tilde{g}(X) = k - 1$, если пространство X асферично в размерностях $< s = (d+1)(k-1) - 2$. Приведем здесь только результат для $G = S^3$, имеющий особенно простой вид.

Пусть $G = S^3$; X — G-*пространство, асферичное в размерностях* $< s = 4(k-1) - 2$; b — *элемент группы* $H^s(X_G, \pi_s(X))$, *переходящий*

при гомоморфизме π^*: $H^s(X_G, \pi_s(X)) \to H^s(X, \pi_s(X))$, *порождаемом отображением отождествления* π: $X \to X_G$, *в фундаментальный класс пространства* X. *Тогда* $\tilde{g}(X) = k - 1$ *в том и только том случае, когда класс* $Sq^2 b \in H^{s+2}(X_G, \pi_{s+1}(X))$ *не равен нулю.*

Определение 4. Дуальным S-родом G-пространства X (обозначается $S\tilde{g}(X)$) называется наибольшее из чисел k, для которых $\tilde{g}(X * A_l) \geqslant k + l$ при некотором l.

Очевидно, что $S\tilde{g}(X) \geqslant \tilde{g}(X)$. *Если* G — *конечная группа, то можно показать, что* $S\tilde{g}(X) \leqslant h(X)$.

Заметим, что S-род и дуальный S-род могут быть просто охарактеризованы с помощью понятия R-отображения: *если* R — *такое* G-*пространство, в которое можно допустимо отобразить любое* G-*пространство рода* $\leqslant g(R)$ (*например, если* $R = G$), *то* $Sg(X) \leqslant k$ $[S\tilde{g}(X) \geqslant k]$ *в том и только том случае, когда существует* R-*отображение* G-*пространства* X *в* G-*пространство* A_k (G-*пространства* A_k *в* G-*пространство* X).

S-род и дуальный S-род не понижаются при R-отображениях; точнее говоря, *если* G-*пространство* R *удовлетворяет наложенным выше условиям и существует* R-*отображение* G-*пространства* X *в* G-*пространство* Y, *то* $Sg(X) \leqslant Sg(Y)$ *и* $S\tilde{g}(X) \leqslant S\tilde{g}(Y)$. *Если группа* G *конечна, то при тех же условиях* $h(X) \leqslant h(Y)$ *и* $\tilde{h}(X) \leqslant \tilde{h}(Y)$.

Пусть G — конечная группа; R — r-мерный G-полиэдр, гомотопически эквивалентный r-мерной сфере (такой G-полиэдр существует в том и только том случае, когда всякая абелева подгруппа группы G является циклической группой ([8])).

Предположим, что X — G-*полиэдр*; $Y = D_n X$ — G-*полиэдр*, n-*двойственный* G-*полиэдру* X *относительно* R. *Тогда*:

1. $Sg(X) + S\tilde{g}(Y) = (r + 1)\, n$.
2. $h(X) + \tilde{h}(Y) = (r + 1)\, n$.
3. *Если* $\dim X \leqslant 2\, Sg(X) - 3$, *то* $g(X) = Sg(X)$.
4. *Если полиэдр* X *асферичен в размерностях* $< {}^1/_2 S\tilde{g}(X)$, *то* $\tilde{g}(X) = S\tilde{g}(X)$.

Аналогичные утверждения могут быть доказаны в случае, когда $G = S^1$ или $G = S^3$.

Как видно из сформулированных выше теорем, дуальный род вычислить легче, чем род G-пространства, поэтому соотношение $Sg(X) = (r + 1)\, n - S\tilde{g}(D_n X)$, возможно, удастся использовать для вычисления рода конкретных G-полиэдров.

Воронежский государственный университет

Поступило 4 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. С. Шварц, ДАН, **119**, № 2, 219 (1958). [2] А. С. Шварц, ДАН, **126**, № 4, 719 (1956). [3] А. С. Шварц, ДАН, **136**, № 1 (1961). [4] А. Борель, Сборн. Расслоенные пространства, ИЛ, 1958, стр. 163. [5] М. А. Красносельский, Топологические методы в теории нелинейных интегральных уравнений, 1956. [6] В. Г. Болтянский, Изв. АН СССР, сер. матем., **20**, 99 (1956). [7] А. М. Виноградов, ДАН, **130**, № 4 (1960). [8] R. G. Swan, Bull. Am. Math. Soc., **65**, № 6, 368 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

МАТЕМАТИКА

С. Д. ЭЙДЕЛЬМАН и С. Д. ИВАСИШЕН

О ЗАДАЧЕ КОШИ ДЛЯ ОДНОГО КЛАССА НЕЛИНЕЙНЫХ ПАРАБОЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 22 VII 1960)

В работе ([1]) одного из авторов был определен новый класс линейных параболических систем с различными старшими порядками дифференцирования по пространственным координатам (2b-параболические системы), построена фундаментальная матрица решений таких систем, с помощью которой легко устанавливаются теоремы о корректной разрешимости задачи Коши в классах быстро растущих функций для линейных систем и систем, близких к линейным, с помощью методики, развитой в диссертации С. Д. Эйдельмана ([2]). В настоящей заметке излагаются результаты по задаче Коши для нелинейных уравнений с различными старшими порядками дифференцирования, обобщающие результаты ([2]). Для определяемых ниже сильно параболических систем устанавливаются некоторые теоремы о локальной разрешимости задачи Коши в меньших чем в общем случае предположениях о гладкости правых частей системы.

1. Рассмотрим систему дифференциальных уравнений

$$\frac{\partial^{n_i} u_i}{\partial t^{n_i}} = F_i\left(t, x, u_1, \ldots, u_N, \ldots, \frac{\partial^{k_0}}{\partial t^{k_0}} D^k u_j, \ldots\right) \quad (i = 1, 2, \ldots, N), \quad (1)$$

где $F_i\left(t, x, u_1, \ldots, u_N, \ldots, \frac{\partial^{k_0}}{\partial t^{k_0}} D^k u_j, \ldots\right)$ — функции от $u_1, \ldots, u_N$ и их производных порядка $k_0 + |k|$, $k_0 + \tilde{k} \leqslant n_j$ по t, x. $D^k = \frac{\partial^{|k|}}{\partial x_1^{k_1} \ldots \partial x_n^{k_n}}$, $|k| = k_1 + k_2 + \ldots + k_n$; $\tilde{k} = \frac{k_1}{2b_1} + \frac{k_2}{2b_2} + \cdots + \frac{k_n}{2b_n}$; $2\mathbf{b} = (2b_1, 2b_2, \ldots, 2b_n)$, $b_1 \geqslant b_2 \geqslant \ldots \geqslant b_n$; $\sigma^k = \sigma_1^{k_1} \sigma_2^{k_2} \ldots \sigma_n^{k_n}$; $x = (x_1, \ldots, x_n)$; $\Delta = 0$ при целом $\frac{b_1}{b_n}$, $\Delta = 1$ при нецелом $\frac{b_1}{b_n}$.

Определение. Система (1) называется 2b-параболической в области $\Pi_1 \left\{t_0 \leqslant t \leqslant T;\ -\infty < x_s < \infty,\ s = 1, 2, \ldots, n;\ \left|\frac{\partial^{k_0}}{\partial t^{k_0}} D^k u_j\right| \leqslant M,\ j = 1, 2, \ldots, N,\ k_0 + \tilde{k} \leqslant n_j\right\}$, если корни уравнения

$$D(\lambda, \sigma) = \det\left\{\left\| \sum_{k_0 + \tilde{k} = n_j} \frac{\partial F_i}{\partial\left[\frac{\partial^{k_0}}{\partial t^{k_0}} D^k u_j\right]} (i\sigma)^k \lambda^{k_0} \right\| - \left\| \begin{matrix} \lambda^{n_1} & & \\ & \ddots & \\ & & \lambda^{n_N} \end{matrix} \right\|\right\} = 0$$

удовлетворяют неравенству $\operatorname{Re}\lambda < -\delta$ при $\left(t, x, \frac{\partial^{k_0}}{\partial t^{k_0}} D^k u_i\right) \in \Pi_1$ и всех вещественных $\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_n$, удовлетворяющих условию $\sigma_1^{2b_1} + \sigma_2^{2b_2} + \ldots + \sigma_n^{2b_n} = 1$.

Для системы (1) рассматривается задача Коши

$$\frac{\partial^{k_0}}{\partial t^{k_0}} u_i \Big|_{t=+t_0} = \varphi_i^{(k_0)}(x) \quad (k_0 = 0, 1, \ldots, n_i - 1;\ i = 1, 2, \ldots, N). \quad (2)$$

Для простоты все результаты будем формулировать для системы (1), у которой $n_1 = n_2 = \ldots = n_N = 1$.

Теорема 1. *Если $F_i(t, x, y_1, \ldots, y_\nu)$ непрерывны в Π_1 по t и имеют там непрерывные ограниченные производные по $x_1, y_1, \ldots, y_\nu$ до порядка $r_1 = 2b_1 + 2\left[\frac{b_1}{b_n}\right] + 1 + \Delta$, удовлетворяющие условию Липшица по $y_1, y_2, \ldots, y_\nu$ в Π_1 (производные от $\frac{\partial F_i}{\partial [D^k u_j]}$, $\widetilde{k} = 1$, удовлетворяют условию Липшица еще, кроме $y_1, y_2, \ldots, y_\nu$, по x в Π_1); при этом непрерывность по t $\frac{\partial F_i}{\partial [D^k u_j]}$, $\widetilde{k} = 1$, равномерна по $x, y_1, y_2, \ldots, y_\nu$ из области Π_1; $\varphi_i(x)$ имеют непрерывные ограниченные производные порядка $|k| + \left[\frac{b_1}{b_n}\right] + 1$, $\widetilde{k} \leqslant 2 + \frac{1}{2b_n}$, то для $t_0 < t \leqslant t_0 + \eta$, $\eta > 0$, существует решение $u_i(x, t)$ задачи (1), (2), имеющее непрерывные ограниченные производные по x порядка $|k| + \left[\frac{b_1}{b_n}\right] + 2$, $\widetilde{k} \leqslant 2 - \frac{1}{b_1}$. Это решение единственно в классе функций, имеющих ограниченные и непрерывные в смысле Гельдера по x производные порядка $|k| + \left[\frac{b_1}{b_n}\right] + 1$, $\widetilde{k} \leqslant 2 - \frac{1}{b_1}$. Полученное решение непрерывно зависит от начальных данных в следующем смысле: пусть $\widetilde{u}(x, t)$, $\widetilde{\widetilde{u}}(x, t)$ — решения системы (1), построенные по начальным данным $\widetilde{\varphi}_i(x)$, $\widetilde{\widetilde{\varphi}}_i(x)$ соответственно, и пусть $\sum_{i=1}^{N} \sum_{\widetilde{k}\ 1,\ |s| < \left[\frac{b_1}{b_n}\right]+1} |D^{k+s}[\widetilde{\varphi}_i(x) - \widetilde{\widetilde{\varphi}}_i(x)]| < \varepsilon$; тогда $|\widetilde{u}_i(x, t) - \widetilde{\widetilde{u}}_i(x, t)| \leqslant M_1\varepsilon$, где M_1 зависит от M, T, δ (δ из условия параболичности) и постоянных, ограничивающих функции F_i и их производные.*

Если же $r_1 = 2b_1 + 2\left[\frac{b_1}{b_n}\right] + 1 + \Delta + S$, то каждое решение системы, имеющее ограниченные и непрерывные в смысле Гельдера по x производные порядка $|k| + \left[\frac{b_1}{b_n}\right] + 1$, $\widetilde{k} \leqslant 2 - \frac{1}{b_1}$, имеет непрерывные ограниченные производные порядка $|k| + \left[\frac{b_1}{b_n}\right] + 1$, $\widetilde{k} \leqslant 2 + \frac{1}{2b_n} + \frac{s}{2b_1}$, при $t > t_0$.

Доказательство теоремы проводится путем сведения рассматриваемой задачи к эквивалентной ей задаче Коши для специальной квазилинейной параболической системы вида

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^{N_1} \sum_{\widetilde{m}=1} A_j^{(m)}(t, x, u_1, \ldots, u_{N_1}, \ldots, D^k u_j, \ldots) D^m u_j +$$

$$+ F_{1i}(t, x, u_1, \ldots, u_{N_1}, \ldots, D^{k'} u_j, \ldots), \quad i = 1, 2, \ldots, N_1, \quad (3)$$

где $\widetilde{k} \leqslant \frac{l}{2b_n}$, $l < 2b_n - 1$; $\widetilde{k}' < 1$, с начальными условиями

$$u_i|_{t=+t_0} = \psi_i(x), \quad i = 1, 2, \ldots, N_1. \quad (4)$$

2. Для квазилинейной системы (3) имеет место следующая теорема.

Теорема 2. *Если:*

1) *коэффициенты* $A_{ij}^{(m)}(t, x, y_1, \ldots, y_{\nu_1})$ *определены в области* $Q_{\nu_1}\{t_0 \leqslant t \leqslant T, -\infty < x_s < \infty, s = 1, 2, \ldots, n, |y_j| \leqslant M, j = 1, 2, \ldots, \nu_1\}$ *и непрерывны в ней по* t *равномерно по* $x, y_1, y_2, \ldots, y_{\nu_1}$ *из* Q_{ν_1}; $F_{1i}(t, x, y_1, \ldots, y_{\nu_2})$ *определены в* Q_{ν_2} *и непрерывны в ней по* t;

2) $A_{ij}^{(m)}(t, x, y_1, \ldots, y_{\nu_1})$ *и* $F_{1i}(t, x, y_1, \ldots, y_{\nu_2})$ *имеют соответственно в* Q_{ν_1} *и* Q_{ν_2} $r_1 = r + p + 2$, $r = \left[\frac{lb_1}{b_n}\right]$, $p \geqslant 0$, *непрерывных ограниченных производных по* $x, y_1, \ldots, y_{\nu_1}$ $(y_1, \ldots, y_{\nu_2})$, *удовлетворяющих условию Липшица по* $y_1, y_2, \ldots, y_{\nu_1}$ $(y_1, y_2, \ldots, y_{\nu_2})$ *в* Q_{ν_1} (Q_{ν_2}), *а производные* $A_{ij}^{(m)}(t, x, y_1, y_2, \ldots, y_{\nu_1})$, *кроме того, еще удовлетворяют условию Липшица по* x;

3) $\psi_i(x)$ *имеют непрерывные ограниченные производные порядка* $|k|$, $\tilde{k} \leqslant 1 + \frac{p + r + 2}{2b_1}$,

то задача (3), (4) *имеет решение, ограниченное и непрерывное вместе со своими производными порядка* $|k|$, $\tilde{k} \leqslant 1 + \frac{r + p}{2b_1}$.

Если $p = 2b_1 - r - 2 + \left[\frac{b_1}{b_n}\right] + \Delta$, *то решение* $u_i(x, t)$ *имеет непрерывные ограниченные производные порядка* $|k| + 1$, $\tilde{k} \leqslant 2 - \frac{1}{b_1}$. *Это решение единственно в классе функций, имеющих ограниченные и непрерывные в смысле Гельдера по* x *производные порядка* $|k|$, $\tilde{k} \leqslant 2 - \frac{1}{b_1}$.

При выполнении условий 1) *и* 2) *с* $p \geqslant 2b_1 - r - 2 + \left[\frac{b_1}{b_n}\right]$ *каждое решение* $u_i(x, t)$ *системы* (3), *имеющее ограниченные и непрерывные в смысле Гельдера по* x *производные порядка* $|k|$, $\tilde{k} < 2 - \frac{1}{b_1}$, *в полосе* $[t_0, T]$, *имеет при* $t > t_0$ *производные порядка* $|k|$, $\tilde{k} < 1 + \frac{r + p}{2b_1}$, *ограниченные в каждом сегменте* $[t_0 + \delta_1, T]$, $\delta_1 > 0$.

Теорема устанавливается методом последовательных приближений с помощью фундаментальных матриц решений, построенных в [1].

3. Жесткие ограничения, налагаемые на правые части в теоремах 1 и 2, вызываются тем, что при доказательстве теоремы 2 нужно устанавливать равномерную по x непрерывность по t последовательных приближений, а при доказательстве эквивалентности задач для нелинейной и квазилинейной систем использовать теорему единственности решения задачи Коши для линейных систем. Эти ограничения могут быть ослаблены для некоторых сильно параболических систем, поскольку для них не нужно требовать равномерной непрерывности по t коэффициентов системы.

Определение. Система (1) $(n_1 = n_2 = \ldots = n_N = 1)$ называется сильно параболической в Π_1, если

$$\operatorname{Re}\left\{\sum_{i, j=1}^{N} \sum_{k=1} \frac{\partial F_i}{\partial [D^k u_j]} (i\sigma)^k a_i a_j\right\} < -\delta |\mathbf{a}|^2 (\sigma_1^{2b_1} + \ldots + \sigma_n^{2b_n})$$

для $(t, x, D^k u) \in \Pi_1$, любых вещественных $\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_n$ и для любого комплекснозначного вектора $\mathbf{a} = (a_1, a_2, \ldots, a_n)$.

Для сильно параболической системы (3) можно установить существование решения задачи Коши (4) в следующих предположениях:

1) *Коэффициенты* $A_{ij}^{(m)}(t, x, y_1, \ldots, y_{\nu_1})$ *и* $F_{1i}(t, x, y_1, \ldots, y_{\nu_2})$ *непрерывны по* t *в* Q_{ν_1} (Q_{ν_2}) *и имеют там* 2 *непрерывных производных по* $x, y_1, \ldots, y_{\nu_1}$ $(y_1, \ldots, y_{\nu_2})$, *удовлетворяющих условию Липшица по*

$y_1, y_2, \ldots, y_{\nu_1}$ $(y_1, y_2, \ldots, y_{\nu_2})$, *а производные* $A_{ij}^{(m)}(t, x, y_1, \ldots, y_{\nu_1})$ *кроме этого, еще условию Липшица по* x;

2) $\psi_i(x)$ *имеют непрерывные ограниченные производные порядка* $|k| + 2$, $\widetilde{k} \leqslant 1$.

Тогда решение $u_i(x, t)$ *будет иметь непрерывные ограниченные производные порядка* $|k|$, $\widetilde{k} \leqslant 1$.

В случае одной пространственной координаты (при этом система (1) превращается в обычную параболическую в смысле И. Г. Петровского) доказательство эквивалентности задач для нелинейной и квазилинейной систем может быть осуществлено без использования теоремы единственности решения задачи Коши. В этом случае справедлива такая теорема.

Теорема 3. *Если* $F(t, x, y_1, \ldots, y_\nu)$ *имеет 4 непрерывных и ограниченных производных по* $x, y_1, \ldots, y_\nu$, *удовлетворяющих условию Липшица по* $y_1, \ldots, y_\nu$ *в области* Π_1; $\varphi(x)$ *имеет* $2b + 4$ *непрерывных ограниченных производных, то для* $t_0 < t < t_0 + \eta$ *существует* $2b + 2$ *раз дифференцируемое решение задачи Коши* $u|_{t=t_0} = \varphi(x)$ *для системы* (1).

4. Факт повышения гладкости решений задачи Коши при повышении гладкости функций F_i, установленный в теореме 1, позволяет доказать ряд предложений о продолжении решений, обладающих некоторым специальным свойством (свойством II) до границ области, в которой определены и достаточно гладки функции F_i. Доказательство теорем о продолжении проводится с помощью методики М. А. Красносельского и С. Г. Крейна ([3]).

Для изучения продолжимости решений $u_i(x, t)$, имеющих ограниченные производные порядка $|k|$, $\widetilde{k} \leqslant 1$, по x при $-\infty < x_s < \infty$, $s = 1, 2, \ldots, n$, ставится в соответствие каждому решению «траектория» $y(t) = \{y_j(t)\}_{j=1}^{\nu}$, $y_j(t) = \sup_x |D^k u(x, t)|$, $\widetilde{k} < 1$, $j = 1, 2, \ldots, \nu$. Пусть Q — область ν-мерного пространства $y_1, y_2, \ldots, y_\nu$, определенная неравенствами $y_j < M$, $j = 1, 2, \ldots, \nu$. Предположим, что требования теоремы существования 1 выполняются для $F_i(t, x, y_1, \ldots, y_\nu)$ при $-\infty < x_s < \infty$, $s = 1, \ldots, n$, $(y_1, \ldots, y_\nu) \in Q$ и всех t, встречающихся в нашем рассмотрении.

Свойство II. *Пусть* $u_i(x, t)$ *определено на конечном интервале* (t_0, t_1) *и* $y(t) \in Q_1$, $Q_1 \subset Q$; *тогда, какое бы* $\tilde{t} \in (t_0, t_1)$ *мы не взяли, найдется такое* $\eta > 0$, *не зависящее от* $\tilde{t}$, *что решение* $u_i(x, t)$ *определено на полусегменте* $(t_0, \tilde{t} + \eta)$.

Можно, например, доказать, что свойством II обладают гладкие решения систем вида

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \sum_{\widetilde{k}=1} A_k(x, t) D^k u + F(t, x, D^{k'} u),$$

$$\widetilde{k}' \leqslant 1 - \frac{1}{2b_n}, \quad b_n = \min_j b_j.$$

Черновицкий государственный университет

Поступило 5 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. Д. Эйдельман, ДАН, 133, № 1 (1960). [2] С. Д. Эйдельман, УМН, 15, 1 (91), 251 (1960). [3] М. А. Красносельский, С. Г. Крейн, Тр. семинара по функциональн. анализу, Воронежск. гос. унив., 2, 3 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

КИБЕРНЕТИКА И ТЕОРИЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ

Г. Н. ПОВАРОВ

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СХЕМ С КОНЕЧНЫМИ ПРОВОДИМОСТЯМИ ПРИ ПОМОЩИ ТЕОРИИ КУМУЛЯТИВНЫХ СЕТЕЙ

(Представлено академиком В. С. Кулебакиным 19 V 1960)

1. Одной из задач нелинейной электротехники, выдвигаемых развитием современной теории контактных схем, является математический анализ схем, состоящих из контактов и элементов конечной проводимости, т. е. проводимости, которую нельзя положить равной 0 или ∞. При этом речь может идти либо о полном количественном анализе ([1-3]), либо об упрощенном качественном анализе, когда надо лишь констатировать наличие нулевой, конечной или бесконечной проводимости между узлами схемы ([4]); иногда при качественном анализе пытаются также учесть различные порядки конечной проводимости ([5,6]).

В настоящей статье предлагаются новые матричные методы качественного анализа схем из контактов и элементов конечной проводимости. Эти методы получены применением к рассматриваемой задаче аппарата разработанной автором общей комбинаторной теории кумулятивных сетей ([7,8]) и служат еще одной иллюстрацией способности этой теории охватывать широкий круг проблем техники управления и связи. По своему же существу эти методы представляют собой обобщение матричных методов анализа чисто контактных схем ([9-11]).

Предлагаемые методы пригодны для анализа как двухполюсных, так и многополюсных схем, как параллельно-последовательных, так и мостиковых.

2. Если задать на множестве $\{0, 1/2, 1\}$ операции $x + y = \max(x, y)$ и $xy = \min(x, y)$, то получится дистрибутивная структура с нулем и единицей (ср. ([1,12-14])). Эта структура составляет часть трехзначной логики Я. Лукасевича ([12,13]) и потому может быть названа трехэлементной алгеброй Лукасевича.

Теорема 1. *Трехэлементная алгебра Лукасевича есть абсорбент в смысле* ([7,8]).

Пусть теперь схема C состоит из контактов и элементов конечной проводимости и пусть f_{ij} есть проводимость лишь ветви, соединяющей узел i непосредственно с узлом j, а F_{ij} есть полная проводимость всей схемы C между узлами i и j. Условимся вместо слов «проводимость бесконечна» говорить «проводимость равна 1», а вместо слов «проводимость конечна (но отлична от нуля)» условимся говорить «проводимость равна $1/2$». Тогда задача качественного анализа схемы C сведется к задаче вычисления матрицы $\| F_{ij} \|$ по заданной матрице $\| f_{ij} \|$ в трехэлементной алгебре Лукасевича.

Лемма 1. $f_{ii} = F_{ii} = 1$.

Лемма 2. *Проводимость каждого пути в C из узла i в узел j равна в алгебре Лукасевича произведению проводимостей входящих в этот путь ветвей.*

В самом деле, речь идет о минимуме из проводимостей звеньев пути (т. е. о минимуме из оценок $0, 1/2, 1$).

Лемма 3. *Проводимость F_{ij} равна в алгебре Лукасевича сумме проводимостей всех путей из узла i в узел j.*

В самом деле, речь идет о максимальной проводимости среди всех проводимостей этих путей.

3. Применим теорию кумулятивных сетей.

Т е о р е м а 2. *Пусть* $M = \{1, 2, \ldots, p\}$ *— множество узлов схемы* C. *Тогда система*

$$\hat{C} = \left\{M, \| f_{ij} \|, \left\{\sum_{r=2}^{n+1} \rho_r(M)\right\}\right\}$$

есть регулярная сильная абсорбосеть с финальной связностью $\| f_{ij}^{*} \| = \| F_{ij} \|$.

В самом деле, согласно теореме 1 трехэлементная алгебра Лукасевича есть абсорбент, а следовательно, система $\hat{C}$ есть абсорбосеть. Сильной она является по своей развертке ([7,8]), а регулярной — в силу леммы 1. Поэтому теорема 3 из ([8]) гарантирует устойчивость сети $\hat{C}$ и наличие у нее финальной связности $\| f_{ij}^{*} \| = \| f_{ij}^{(p-1)} \|$. Но $\| f_{ij}^{(p-1)} \| = \| F_{ij} \|$ в силу лемм 2 и 3.

С л е д с т в и е 1. $\| F_{ij} \| = \| f_{ij} \|^{\mu} = \| f_{ij} \|^{p-1}$, где μ — финальное число.

В самом деле, см. теорему 6 из ([8])

С л е д с т в и е 2. $F_{kl} = | f_{ij \nearrow ik} |_{kl}$, где $| \; |_{kl}$ — символ квазиминора в смысле ([11]).

В самом деле, см. теорему 7 из ([8]).

С л е д с т в и е 3. $F_{kl} = | f_{ij \nearrow ik} |$, где $| \; |$ — символ беззнакового минора в смысле ([15]).

В самом деле, см. теорему 8 из ([8]).

Итак, мы просто и естественно вывели из теории кумулятивных сетей три матричных метода анализа схем из контактов и элементов конечной проводимости, а именно: 1) метод, состоящий в возведении матрицы $\| f_{ij} \|$ в последовательные степени (следствие 1); 2) метод, состоящий в вычислении квазиминоров от матрицы $\| f_{ij} \|$ (следствие 2); 3) метод, состоящий в вычислении беззнаковых миноров от матрицы $\| f_{ij} \|$ (следствие 3).

4. Наши формулы для расчета $\| F_{ij} \|$ по $\| f_{ij} \|$ непосредственно относятся к случаю, когда все проводимости f_{ij} суть константы 0, $^1/_2$, 1, т. е. когда контактам придается фиксированное разомкнутое или замкнутое положение. Однако ничто не мешает нам взять в качестве элементов матрицы $\| f_{ij} \|$ переменные проводимости контактов в виде булевых функций и умножать их на $^1/_2$ или прибавлять к ним $^1/_2$. Только в этом случае мы будем иметь дело не прямо с трехэлементной алгеброй Лукасевича, а с индуцированной ею алгеброй функций, у которых область значений содержится в этой трехэлементной алгебре Лукасевича.

Более того, наши методы анализа сохраняют силу даже для схем с контактами многопозиционных переключателей, где вместо булевых функций надо брать одноместные предикаты ([16, 17]).

5. Предложенные методы можно было бы применять и для анализа порядков проводимости в направлении, обрисованном в работах ([5,6]). При этом надо лишь вместо трехзначной алгебры Лукасевича взять n-э л е м е н т н у ю а л г е б р у Л у к а с е в и ч а, заданную на множестве $\left\{0, \frac{1}{n-1}, \frac{2}{n-1}, \ldots, \frac{n-2}{n-1}, 1\right\}$ теми же операциями $x + y = \max(x, y)$, $xy = \min(x, y)$ (см. ([12,14])). Здесь числа $\frac{1}{n-1}, \frac{2}{n-1}, \ldots, \frac{n-2}{n-1}$ должны оценивать различные порядки конечной проводимости. Во всем остальном процедура анализа остается прежней.

Однако такое распространение, как полагает автор, получит значение лишь тогда, когда будут разработаны адэкватные методы рассортировки элементов конечной проводимости по порядкам проводимости, ибо такая рассортировка должна предшествовать анализу. В отличие от этого, простой качественный анализ, о котором шла речь в §§ 2 и 3, имеет и сейчас непосредственное практическое значение.

6. Благодаря изоморфизму явлений теорему 2 и вытекающие из нее методы анализа можно применить в другой области — в общей теории процессов, которая лежит в основе теории многотактных релейных схем ([18]) и может быть кратко названа процессологией.

Возьмем вместо электрической схемы C диаграмму процессов в произвольной системе S, так что узлам из C будут соответствовать состояния системы S, контактам из C — необходимые (детерминированные) переходы между этими состояниями, элементам конечной проводимости — возможные (вероятные, но не необходимые) переходы между состояними. Тогда $\| f_{ij} \|$ даст картину непосредственных связей между состояниями, картину элементарных этапов процессов в S, а $\| F_{ij} \|$ даст картину полных связей между состояниями, общую картину процессов в S. Как матричные методы анализа чисто контактных схем применимы к анализу процессов, протекающих по принципу «да — нет» или «возможно — невозможно» ([19]), так и матричные методы анализа схем из контактов и элементов конечной проводимости применимы к анализу процессов, протекающих по принципу «невозможно — возможно — необходимо».

Трехэлементная алгебра Лукасевича выступает здесь как подлинная модальная логика. Впрочем, и качественный анализ электрических схем, о котором мы говорили в предыдущих параграфах, тоже может быть истолкован в некотором смысле как прослеживание логической связи событий (ср. ([20])).

Расширение наших методов, рассмотренное в § 5, получает в области процессологии вполне реальное значение, если исследуются системы, в которых переходы между состояниями имеют n модальностей: от «невозможности» 0 через разные уровни «возможного» до «необходимости» 1. n-Элементная алгебра Лукасевича будет здесь n-значной модальной логикой.

Лаборатория систем передачи информации
Академии наук СССР

Поступило
19 V 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. И. Шестаков, Автоматика и телемех., № 2, 15 (1941). [2] В. И. Шестаков, Изв. АН СССР, сер. матем., **10**, № 6, 529 (1946). [3] J. Shekel, Proc. IRE, **41**, № 7, 913 (1953). [4] A. Duschek, Monatsh. f. Math., **52**, H. 2, 89 (1948). [5] В. Н. Рогинский, Автоматика и телемех., **18**, № 12, 1120 (1957). [6] В. Ф. Дьяченко, Автоматика и телемех., **20**, № 10, 1417 (1959). [7] G. N. Povarov, Bul. Inst. Politehn. Iaşi (1960). [8] Г. Н. Поваров, Сборн. Проблемы передачи информации, в. 6, М., 1960, стр. 46. [9] Б. И. Аранович, Автоматика и телемех., **10**, № 6, 437 (1949). [10] А. Г. Лунц, Изв. АН СССР, сер. матем., **16**, № 5, 405 (1952). [11] Г. Н. Поваров, Сборн. работ по автоматике и телемеханике, М., 1956, стр. 278. [12] J. Łukasiewicz, C.R. Soc. Sci. Lettres Varsovie, cl. III, **28**, 51 (1930). [13] H. Greniewski, Elementy logiki formalnej, PWN, Wárszawa, 1955. [14] M. C. Badillo-Barallat, Rev. Cálculo Automát. y Cibernética, **2**, № 6, 3 (1954). [15] Г. Н. Поваров, Сборн. Проблемы передачи информации, в. 6, М., 1960, стр. 78. [16] E. N. Gilbert, Bell Syst. Techn. J., **30**, № 3, 668 (1950). [17] В. М. Остиану, ДАН, **103**, № 5, 827 (1955). [18] Г. Н. Поваров, Сборн. Проблемы передачи информации, в. 4, М., 1959, стр. 85. [19] Г. Н. Поваров, УМН, **11**, в. 5 (71), 195 (1956). [20] Г. Н. Поваров, Вопросы философии, № 10, 18 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ГИДРОМЕХАНИКА

Р. И. СОЛОУХИН

О ПУЗЫРЬКОВОМ МЕХАНИЗМЕ УДАРНОГО ВОСПЛАМЕНЕНИЯ В ЖИДКОСТИ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 2 VIII 1960)

В известных опытах по ударному воспламенению в жидких в. в. ([1]) было обнаружено, что чувствительность к взрыву в большой степени определяется присутствием в объеме жидкости газовых пузырьков. Под действием резкого увеличения внешнего давления происходит адиабатическое схлапывание пузырька, что приводит к образованию в газовой среде очага воспламенения. Оценки величины максимальной температуры газа по формуле адиабатического сжатия до избыточного давления в жидкости нельзя считать правильными вследствие инерционности процесса схлапывания пузырька. Время схлапывания может также оказаться величиной одного порядка с временем заметного изменения давления за ударной волной в жидкости, производящей сжатие. Это вызывает дополнительные трудности при расчете сжатия. Ниже рассматриваются результаты опытов по ударному воспламенению взрывчатых газовых смесей, заключенных в виде пузырьков в воде.

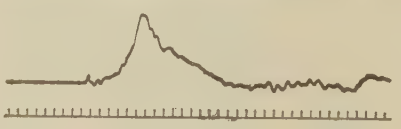


Рис. 1. Осциллограмма давления ударной волны в воде. Метки времени 10 μсек

Ударная волна создавалась с помощью электрического разряда конденсатора емкостью 100 μф, заряженного до 900 в, через мостик длиной 3 мм из тонкой нихромовой проволочки в воде. Осциллограмма давления волны, записанная в месте расположения пузырька, показана на рис. 1. Запись давления осуществлялась импульсным пьезодатчиком с воспринимающим элементом из керамики титаната бария диаметром 13 мм и высотой 11 мм на осциллографе ОК-25.

На рис. 2 показана развертка движения стенки пузырька во времени при воспламенении смеси $C_2H_2 + O_2$. Снимок сделан теневым методом на вращающуюся кинопленку через узкую щель, параллельную направлению движения ударной волны. На снимке виден также контур газового пузыря электровзрыва. По фоторазвертке определяется время сжатия и расширения, минимальный радиус пузырька, а также фиксируется воспламенение газа.

Начальная фаза сжатия аналогична процессу сжатия инертного газа вследствие конечного периода индукции воспламенения. Поэтому закон движения стенки одиночного газового пузырька под действием внешнего давления, меняющегося во времени, можно описать уравнением для безграничной несжимаемой жидкости (типа Ламба) в виде:

$$p\left[r\frac{d^2r}{dt^2}+\frac{3}{2}\left(\frac{dr}{dt}\right)^2\right]=p_\infty(t)-p_0\left(\frac{r_0}{r}\right)^{3\gamma},$$

считая $p_\infty(t)$ давлением за фронтом ударной волны, если длина ударной волны достаточно велика по сравнению с диаметром пузырька. На рис. 3

приведены результаты численного решения этого уравнения для случая: $\gamma=1{,}4$; $p_0 = 1$ атм.; $p_\infty = 10\,p_0 e^{-t/\tau}$; $\tau = 10^{-4}$ сек.; $2r_0 = 3{,}5$ мм. Там же проведена экспериментальная кривая изменения радиуса пузырька с воздухом во времени, полученная в условиях, близких к расчетным. Некоторое расхождение с расчетом можно объяснить присутствием тонкой (0,03 мм) резиновой оболочки, ограничивающей объем газа в пузырьке.

Вслед за быстрым сжатием объема газа происходит его резкое охлаждение вследствие расширения (пульсация пузырька). Если при этом максимальная температура соответствует периоду индукции, большему времени расширения, воспламенение отсутствует. Так, для смеси водорода с кислородом температура воспламенения при адиабатическом сжатии ([2]) находится в пределах 800—1200°К, в соответствии с величиной периода индукции. Температура самовоспламенения смеси $2H_2 + O_2$ в описываемых опытах равна 891 ± 15°К, что соответствует периоду индукции менее 50 μсек.

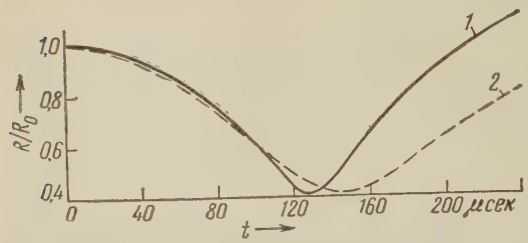


Рис. 3. Сравнение расчета движения стенки воздушного пузырька с опытом. *1* — расчетный график, *2* — опытная кривая

Автор выражает признательность А. И. Гольбиндеру, указавшему на практический интерес рассматриваемых вопросов.

Институт гидродинамики
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
27 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ф. П. Боуден, А. Д. Иоффе, Возбуждение и развитие взрыва в твердых и жидких веществах, ИЛ, 1955. [2] С. Г. Зайцев, Р. И. Солоухин, ДАН, **122**, № 6, 1039 (1958).

К статье Р. И. Солоухина, стр. 311

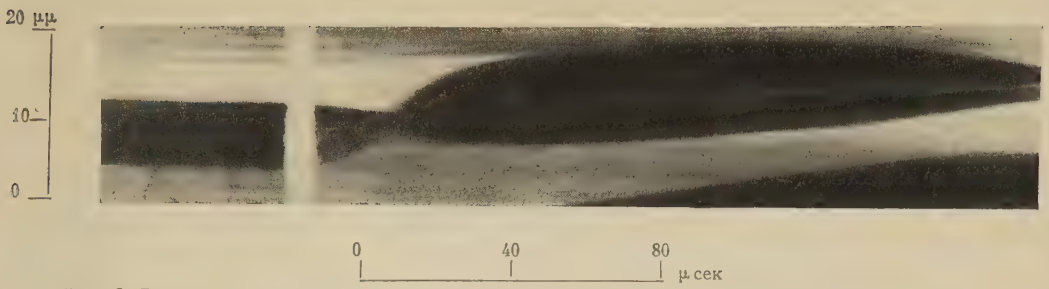


Рис. 2. Развертка движения стенки пузырька при воспламенении смеси $C_2H_2+O_2$; d_0=8 мм

К статье Л. И. Карякина и А. Т. Зеленской, стр. 434

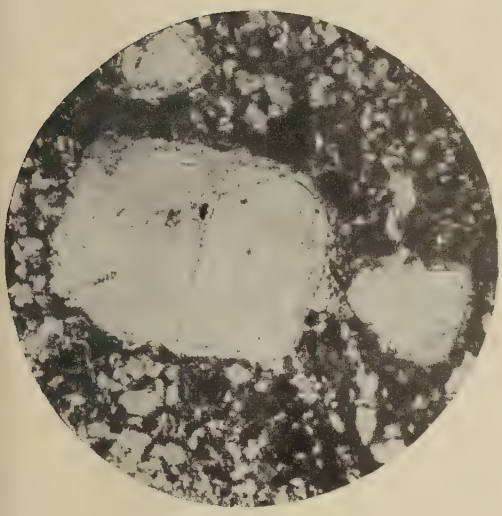


Рис. 1. Кварцевый порфир. Среди мелкозернистой связующей массы видны вкрапленники кварца (белые) с оторочкой, состоящей из мелких зерен кварца. С анализатором, 80×

Рис. 2. Отмученные тонкодисперсные частицы кварцевого порфира. Изометричные чешуйки — каолинит, трубочки — галлуазит

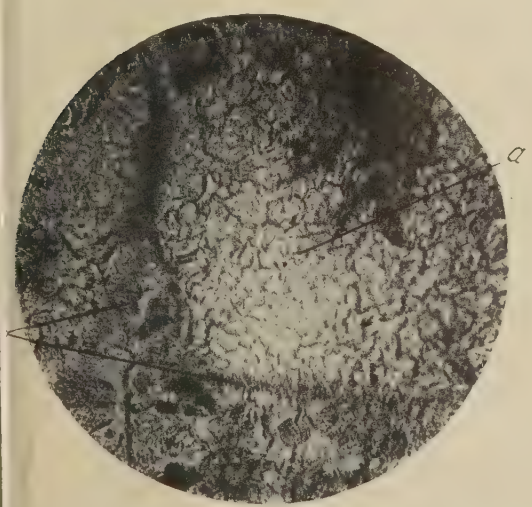


Рис. 3. Кварцевый порфир после нагревания при 1650°. Вкрапленники кварца, перешедшие в чешуйчатый анизотропный кристобалит (а), окруженные каемками кристобалита игольчатого (б). Без анализатора, 250×

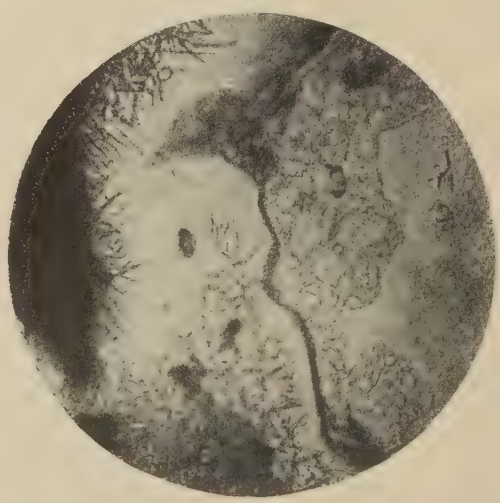


Рис. 4. Кварцевый порфир после нагревания при 1650°. Черные участки — бывшие вкрапленники выветрелого полевого шпата, окруженные иголочками муллита. Серый крупный участок — бывший вкрапленник кварца, перешедший в чешуйчатый кристобалит и окруженный темной каемкой игольчатого кристобалита. Белые участки — стекловидное вещество. Без анализатора, 180×

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

Л. М. КУРШИН

УСТОЙЧИВОСТЬ ПАНЕЛЕЙ КРЫЛА ПРИ НАГРЕВЕ

(Представлено академиком Ю. Н. Работновым 29 VII 1960)

Тонкостенная конструкция типа многолонжеронного крыла при нестационарном аэродинамическом нагреве может потерять устойчивость за счет температурных напряжений, возникающих из-за более быстрого прогрева обшивки по сравнению со стенками лонжеронов.

Пусть конструкция имеет большое число отсеков и достаточно большие размеры в направлении оси y, перпендикулярной осям x_1 и x_2 (рис. 1). Начальная температура $T_в$ во всех точках одинакова. Нагрев происходит за счет теплоотдачи к обеим наружным поверхностям от внешней среды с температурой $T_в$ и с постоянным коэффициентом теплоотдачи α^*. Будем пренебрегать неравномерностью распределения температур по толщине элементов и изменением теплофизических и упругих характеристик материала с температурой.

Решение уравнений теплопроводности для элементов 1 и 2

$$\frac{\partial\theta_1}{\partial\tau} = \frac{\partial^2\theta_1}{\partial\xi_1^2}, \qquad 0 \leqslant \xi_1 \leqslant 1, \tag{1}$$

$$\frac{\partial\theta_2}{\partial\tau} = \frac{\partial^2\theta_2}{\partial\xi_2^2} - h^2\theta_2, \quad 0 \leqslant \xi_2 \leqslant \beta,$$

с учетом граничных условий, условий симметрии нагрева и начального условия

$$[\theta_1]_{\xi_1=0} = [\theta_2]_{\xi_2=0}, \quad \left[\frac{\partial\theta_1}{\partial\xi_1}\right]_{\xi_1=0} = -R\left[\frac{\partial\theta_2}{\partial\xi_2}\right]_{\xi_2=0},$$

$$\left[\frac{\partial\theta_1}{\partial\xi_1}\right]_{\xi_1=1} = \left[\frac{\partial\theta_2}{\partial\xi_2}\right]_{\xi_2=\beta} = 0, \quad [\theta_1]_{\tau=0} = [\theta_2]_{\tau=0} = 1$$

можно представить в виде интегралов

$$\theta_i(\xi_i, \tau) = \frac{1}{2\pi i}\int_{\varepsilon-i\infty}^{\varepsilon+i\infty} \theta_i^*(\xi_i, p)\, e^{p\tau}dp, \quad \varepsilon > 0, \; i = 1, 2, \tag{2}$$

где

$$\theta_1^* = \frac{1}{p} + A_1 \operatorname{ch} r_1(1-\xi_1), \quad \theta_2^* = \frac{1}{p+h^2} - A_2 \operatorname{ch} r_2(\beta-\xi_2),$$

$$A_1 = Rr_2\frac{S\operatorname{th}\beta r_2}{Q\operatorname{ch}\beta r_1}, \quad A_2 = r_1\frac{S\operatorname{th} r_1}{Q\operatorname{ch}\beta r_2}, \quad S = \frac{1}{r_2^2} - \frac{1}{r_1^2},$$

$$Q = Rr_2\operatorname{th}\beta r_2 + r_1\operatorname{th} r_1, \quad r_1 = \sqrt{p}, \quad r_2 = \sqrt{p+h^2},$$

$$\theta_i = \frac{T_в - T_i}{T_в - T_0}, \quad h^2 = \frac{\alpha^*}{\gamma_2 c_2\delta_2}\frac{a^2}{k_1}, \quad \tau = t\frac{k_1}{a^2}, \quad \beta = \frac{b}{a}\sqrt{\frac{k_1}{k_2}},$$

$$R = \frac{2\delta_2\lambda_2}{\delta_1\lambda_1}\sqrt{\frac{k_1}{k_2}}, \quad \xi_1 = \frac{x}{a}, \quad \xi_2 = \frac{x_2}{b}\beta,$$

T_i — температура, λ_i — теплопроводность, c_i — теплоемкость, γ_i — удельный вес, k_i — температуропроводность, δ_i — толщина; индекс $i = 1$ относится к стенке, индекс $i = 2$ — к обшивке.

Учитывая самоуравновешенность в направлении оси y, для температурных напряжений в обшивке будем иметь

$$\sigma_{y^2} = \alpha T_0 E_2 \left[\frac{1}{\beta (1+\varkappa)} \int_0^{\beta} \theta_2 d\xi_2 + \frac{\varkappa\psi}{1+\varkappa} \int_0^1 \theta_1 d\xi_1 - \theta_2 \right], \tag{3}$$

где $\varkappa = \frac{\delta_1}{2\delta_2} \frac{aE_1}{bE_2}$, $\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \psi$, E_i — модуль упругости, α_i — коэффициент линейного расширения.

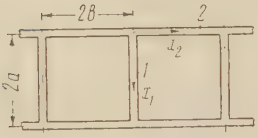


Рис. 1. *1* — лонжерон, *2* — обшивка

Панель обшивки при решении задачи устойчивости будем рассматривать как бесконечно длинную в направлении оси y пластину, шарнирно опертую на лонжеронах. Полагая для прогибов

$$w(x_2, y) = \sin \frac{\pi x_2}{2b} \sin \frac{\pi y}{l},$$

вводя выражения для напряжений (3) с учетом представления температур в виде (2) в уравнение устойчивости в форме Галеркина

$$\int_0^b \int_0^l \left(D_2 \Delta\Delta w - \right.$$

$$\left. - \sigma_{y_2} \delta_2 \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right) w \, dx_2 dy = 0,$$

изменив порядок интегрирования и вычислив интегралы по ξ_1 и ξ_2, получим

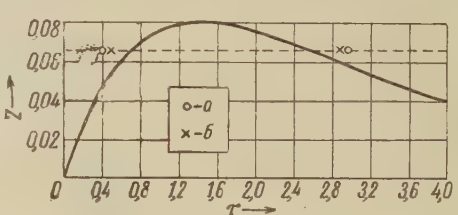


Рис. 2. *а* — 1-е испытание, *б* — 2-е испытание

$$2Z - \frac{\varkappa}{1+\varkappa} (1 - e^{-h^2\tau}) +$$

$$+ \frac{h^2}{2\pi i} \int_{\varepsilon - i\infty}^{\varepsilon + i\infty} \frac{\operatorname{th} r_1 \operatorname{th} \beta r_2}{Q r_1^2 r_2^2} \left[\frac{\varkappa}{\beta(1+\varkappa)} \frac{r_1}{r_2} + \frac{\varkappa\psi R}{1+\varkappa} \frac{r_2}{r_1} - \frac{\beta}{\pi^2 + \beta^2 r_2^2} r_1 r_2 \right] e^{p\tau} dp = 0, \tag{4}$$

где

$$Z = \frac{\pi^2}{24 (1 - \mu_2^2) (T_в - T_0) \alpha_2} \left(\frac{\delta_2}{b} \right)^2.$$

Заметим, что удержание в выражении для прогиба также члена $\sin \frac{3\pi x}{2b} \sin \frac{\pi y}{l}$ уточняет значение Z на величину, меньшую 1%.

Используя теорему о вычетах, из (4) получим окончательное уравнение, содержащее лишь параметры задачи и время:

$$Z - \frac{\varkappa(1-\psi)}{2(1+\varkappa)} - h^2 \sum_{j=1}^{\infty} \Omega_j e^{-\nu_j^2 \tau} = 0, \tag{5}$$

где

$$\Omega_j = \frac{\operatorname{tg}^2 \nu_j}{(h^2 - \nu_j^2) \Phi_j} \left[- \frac{\varkappa}{R\beta (1+\varkappa) (h^2 - \nu_j^2)} + \frac{\varkappa\psi}{1+\varkappa} \frac{1}{\nu_j^2} + \frac{\beta}{R} \frac{1}{\pi^2 + \beta^2 (h^2 - \nu_j^2)} \right],$$

$$\Phi_j = R\beta - \frac{\beta}{R} \frac{\nu_j^2 \operatorname{tg}^2 \nu_j}{h^2 - \nu_j^2} + \sec^2 \nu_j + \frac{h^2 \operatorname{tg} \nu_j}{\nu_j (h^2 - \nu_j^2)}$$

и ν_j — корни уравнений

$$R\sqrt{h^2-\nu^2}\,\mathrm{th}\,\beta\sqrt{h^2-\nu^2}-\nu\,\mathrm{tg}\,\nu=0, \qquad \nu<h,$$

$$R\sqrt{\nu^2-h^2}\,\mathrm{tg}\,\beta\sqrt{\nu^2-h^2}+\nu\,\mathrm{tg}\,\nu=0, \qquad \nu>h.$$

Уравнением (5) определяется критическое значение времени.

Интересно отметить, что решение задачи устойчивости получено здесь с использованием интегральных представлений для температур и напряжений, так что собственно температуры и напряжения вычислять не потребовалось. Очевидно, такой прием более эффективен, чем предлагавшийся в работах ([1],[2]).

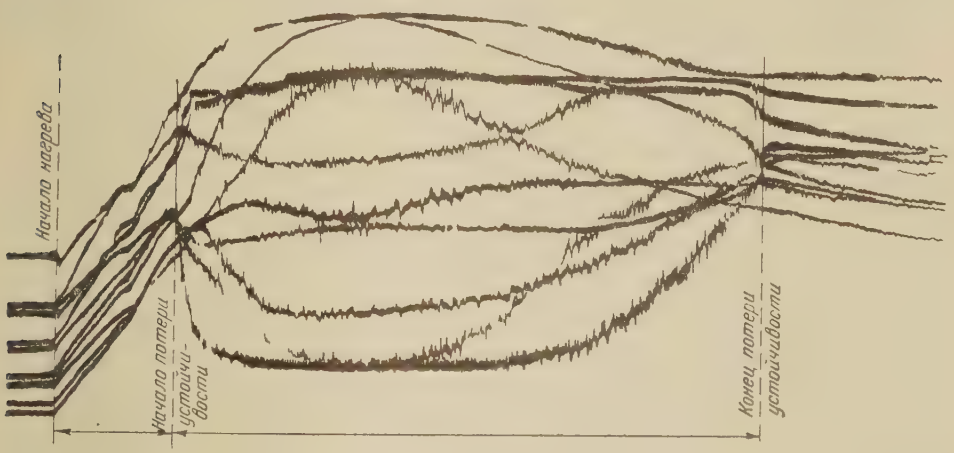


Рис. 3

Каждому значению Z соответствуют, согласно уравнению (5), два, одно или ни одного критических значений τ. В случае, когда имеются два значения τ, первое из них соответствует моменту потери устойчивости, а второе — моменту, когда исходная форма снова становится устойчивой, при условии, что в закритическом состоянии панель не получила остаточных деформаций.

Зависимость между параметром Z и критическим значением времени, рассчитанным по уравнению (5) для случая $\beta = 3{,}68$, $R = 0{,}64$, $h = 1{,}0$, $\psi = 1{,}0$, представлена кривой на рис. 2.

Экспериментальная проверка полученных результатов была проведена на модели четырехлонжеронного крыла с обшивкой и стенками из одного материала ($\psi = 1$) при нагреве в условиях мгновенного старта. С внутренней стороны обшивки в центральном отсеке наклеивались тензодатчики, ориентированные в направлении оси y. Осциллограмма показаний датчиков приведена на рис. 3.

Из-за различного расположения датчиков относительно возникающих при выпучивании волн моменты потери устойчивости и возврата к устойчивому состоянию четко фиксируются.

Результаты экспериментального определения критических значений времени для случая $Z = 0{,}0658$, $R = 0{,}64$, $\beta = 3{,}68$, $h = 1{,}0$ показаны на рис. 2.

В проведении эксперимента принимал участие А. Г. Загорский.

Поступило
9 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] N. J. Hoff, J. Aeron. Sci., 23, 1 (1956). [2] A. van der Neut, High Temperature Effects in Aircraft Structures, London — N. Y.— Los Angeles, 1958.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ФИЗИКА

ВАН И-ЦЮ

ХИМИЧЕСКИЕ СМЕЩЕНИЯ СИГНАЛОВ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ФТОРА В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 18 VII 1960)

В настоящее время измерение химических смещений линий ядерного магнитного резонанса (я. м. р.) нашло широкие применения в различных областях молекулярной физики и в практике химического анализа. Однако работ по измерению химических смещений в твердой фазе вещества пока очень мало, хотя такие измерения представляют интерес для изучения электронной структуры твердого тела и для ряда других вопросов. Трудность такого рода измерений состоит в том, что ширина линии я. м. р. в твердых телах обычно в десятки раз превышает величину химического смещения, тем не менее оно может быть наблюдено на опыте, хотя и с большей погрешностью, чем в жидкостях.

Химические смещения в твердых телах были впервые обнаружены Гутовским и Мак-Гарви [1] на ядрах рубидия и цезия в их галоидных соединениях. Позднее было сделано несколько работ на ядрах различных галоидов и щелочных металлов с большими квадрупольными моментами в ионных кристаллах [2-6]. Главной целью большинства этих работ было выяснение природы ядерной квадрупольной связи в указанных веществах. В настоящей работе подобные измерения распространены на ядра F^{19} во фторидах, металлы которых находятся в первой и второй группах таблицы Менделеева. С нашей точки зрения, такие измерения представляют интерес не только для изучения электронной структуры твердых тел, но и для выяснения вопроса о положении резонанса свободного иона F^-, а также о влиянии на этот ион окружающей среды. Указанный вопрос имеет существенное значение для теории химических смещений я. м. р. фтора [7].

В настоящей работе использовался радиочастотный спектрометр с выходом на самописец, регистрирующий производную линии я. м. р. Электромагнит питался кислотной аккумуляторной батареей емкостью 288 а.-ч. При уровне поля 3700 гаусс и после 5-часового прогрева магнита поле дрейфует равномерно со скоростью 2—3 гаусс/час в зависимости от режима батареи; кратковременная нестабильность поля не превышает $1 \cdot 10^{-5}$. Радиочастотный генератор представляет собой схему Гутовского и др. [8] с некоторым изменением, заключающимся в разделении генерирования и детектирования на разных половинах лампы 6Н3П. Медленное прохождение через область резонанса по частоте обеспечивается дополнительным конденсатором, который вращается мотором.

Химическое смещение $\xi = -\frac{\nu - \nu_э}{\nu}$ (ν и $\nu_э$ — резонансные частоты исследуемого и эталонного образцов) определяется расстоянием между центрами обеих линий. Во избежание искажения центра слабой линии твердого тела интенсивной линией жидкого эталона при их одновременной записи использовались малые амплитуды модуляции магнитного поля, чтобы линия эталона заняла не больше $^1/_4$ пик-пиковой ширины линии (например, для LiF, имеющего пик-пиковую ширину порядка 12 гаусс, удвоенная ампли-

туда модуляции равнялась 1,8 гаусс). Кроме того, для контроля в случае менее широких линий применялось также размещение исследуемого вещества и эталона в двух различных радиочастотных катушках. При этом в точке расположения эталонного образца создавалось добавочное тщательно измеряемое поле порядка нескольких гаусс, так что эталонная линия оказывалась вне центральной области исследуемой линии. Каждое измерение делалось путем двукратного прохождения через область резонанса (по дрейфу поля и против), что позволяет устранить влияние не только дрейфа поля, но и искажения центра обеих линий за счет постоянной времени фазового детектора. Результаты усреднялись по 4—8 таким измерениям. Эталоном служил KF в водном растворе.

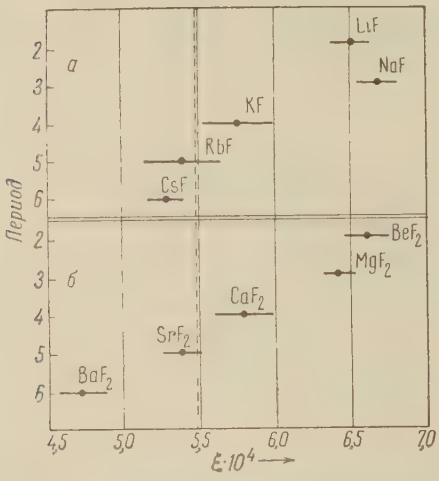


Рис. 1. Химические смещения линий фтора (по отношению к F_2) в ионных кристаллах с металлами первой группы (*а*) и второй группы (*б*) периодической системы. Горизонтальными отрезками показана возможная погрешность измерения

На рис. 1 показаны результаты измерений. Начало шкалы химических смещений перенесено к молекулярному фтору (ξ для KF в водном растворе по отношению к F_2 равно $5{,}48 \cdot 10^{-4}$). Вертикальной пунктирной линией показано положение резонанса эталона.

Нужно отметить, что сигналы для KF и RbF искажены насыщением из-за длинных времен релаксации, в связи с чем определение ξ для них менее точно.

Результаты измерения показывают, что химические смещения линии я. м. р. фтора, а значит и магнитная экранировка убывают по мере увеличения атомного номера металла (за исключением LiF). Указанная закономерность противоположна той, которая наблюдается для бинарных ковалентных соединений фтора в жидкой фазе ([9]). Это, по-видимому, указывает на специфический характер влияния структуры твердого тела на ядерную магнитную экранировку фтора. Из полученных результатов также следует, что ион фтора в кристаллах существенно отличается от свободного иона.

На основании существующих теорий химических смещений в ионных кристаллах можно указать следующие факторы, влияющие на магнитную экранировку фтора:

а) частичная ковалентность связи; детальная теория Иосида и Мория ([10]) показывает, что ξ должно уменьшаться с увеличением степени ковалентности;

б) перекрывание электронных зарядов соседних ионов; Кондо и Ямашита ([11]) дали теоретическую формулу, которая показывает уменьшение экранировки с повышением степени перекрывания, выражающейся через интеграл наложения.

В нашем случае фактор а) не может играть существенной роли. В противном случае закономерность была бы обратной, так как известно, что ковалентность связи во фторидах тем больше, чем больше электроотрицательность атома металла (т. е. чем меньше атомный номер). Однако данным фактором, вероятно, объясняется аномальное положение сигнала в кристалле LiF, имеющем сравнительно большую степень ковалентности.

Фактор б), возможно, играет преимущественную роль. Поскольку, однако, в настоящее время мы не располагаем конкретными данными об интегралах наложения в исследованных кристаллах, более определенные выводы сделать затруднительно.

При указанных выше теоретических расчетах, основывающихся на

общей теории Рамзи ([12]), полагают, что изменение магнитной экранировки ядра происходит только за счет парамагнетизма второго порядка. Для атома фтора, ввиду малости числа внутренних электронов, по-видимому, не исключено и частичное изменение диамагнитного члена в различных соединениях. Кроме того, электрические поля в кристаллах также действуют на магнитную экранировку. Теория Маршалла и Попла ([13]) для случая протонного резонанса в жидкостях показывает, что наложение однородного электрического поля уменьшает экранировку ядра. Можно думать, что кристаллические поля оказывают аналогичное воздействие. Однако по сравнению с закономерностью, наблюдаемой на опыте, этот эффект имеет обратный знак, поскольку влияние кристаллических полей убывает с увеличением межионного расстояния.

В настоящее время продолжается анализ полученных результатов; в частности, предполагается произвести теоретическую оценку степени перекрывания электронных оболочек для кристаллов первой группы *.

Выражаю благодарность Ф. И. Скрипову, под руководством которого выполнялась настоящая работа, а также В. А. Щербакову за предоставление образцов.

Научно-исследовательский физический институт
Ленинградского государственного университета
им. А. А. Жданова

Поступило
8 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. S. Gutowsky, B. R. McGarvey, J. Chem. Phys., **21**, 143 (1953). [2] T. Kanda, J. Phys. Soc. Japan, **10**, 85 (1955). [3] J. Itoh, Y. Yamagata, J. Phys. Soc. Japan, **13**, 1232 (1958). [4] J. Itoh, Y. Yamagata, J. Phys. Soc. Japan, **14** 225 (1959). [5] N. Bloembergen, P. P. Sorokin, Phys. Rev., **110**, 865 (1958). [6] M. Menes, D. I. Bolef, Bull. Am. Phys. Soc., **114**, 462 (1959). [7] A. Saika, C. P. Stichter, J. Chem. Phys., **22**, 26 (1954). [8] H. S. Gutowsky, L. H. Meyer, R. E. McClure, Rev. Sci. Instr., **24**, 644 (1953). [9] H. S. Gutowsky, C. J. Hoffman, J. Chem. Phys., **19**, 1259 (1951). [10] K. Yosida, T. Moriya, J. Phys. Soc. Japan, **11**, 33 (1956). [11] J. Kondo, J. Yamashita, J. Phys. Chem. Solids, **10**, 245 (1959). [12] N. F. Ramsey, Phys. Rev., **78**, 699 (1950). [13] T. W. Marshall, J. A. Pople, Mol. Phys., **1**, 199 (1958). [14] P.-O. Löwdin, A Theoretical Investigation into some Properties of Ionic Crystals, Uppsala, 1948. [15] P.-O. Löwdin, Advances in Phys., **5**, 1 (9651).

* Перекрывание электронных зарядов было рассмотрено Лёвдином ([14,15]) при вычислении энергии связи в ионных кристаллах. Для некоторых веществ им же проведены расчеты интегралов перекрывания, но расчетов для интересующих нас веществ в его работах не содержится.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ФИЗИКА

Член-корреспондент АН СССР Л. Ф. ВЕРЕЩАГИН, А. А. СЕМЕРЧАН,
Н. Н. КУЗИН и С. В. ПОПОВА

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ ДО ДАВЛЕНИЯ 200 000 кГ/см²

Как известно, Бриджменом (1) было проведено исследование изменения электрического сопротивления большинства простых металлических веществ до давления 100 000 кГ/см². В настоящей работе авторы, располагая аппаратом для получения давлений, превышающих 100 000 кГ/см², исследовали электрическое сопротивление сурьмы, мышьяка и кальция.

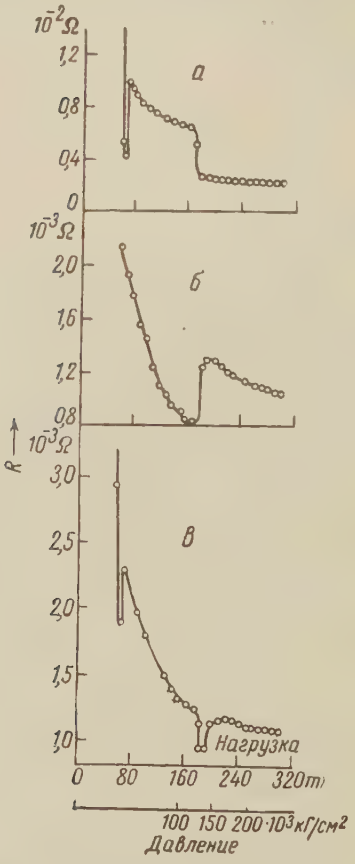


Рис. 1. Изменение электрического сопротивления R: *а* — висмута; *б* — сурьмы; *в* — висмута и сурьмы, соединенных параллельно

Сурьма и мышьяк являются аналогами висмута по кристаллической структуре и химическим свойствам. Изменение электрического сопротивления висмута известно до 140 000 кГ/см² (см. рис. 1*а*) (2). Вследствие упомянутой аналогии возникло предположение о существовании скачкообразных изменений электрического сопротивления у сурьмы и мышьяка.

Был найден скачок электрического сопротивления сурьмы при 130 000 кГ/см², возрастание электрического сопротивления равно ~ 50%. Ход электрического сопротивления сурьмы приведен на рис. 1*б*. Как видно участок кривой до 100 000 кГ/см² совпадает с данными Бриджмена (1), уменьшение электрического сопротивления продолжается до давления в 125 000 кГ/см², после чего начинается резкое возрастание электрического сопротивления, продолжающееся до 140 000 кГ/см²; при дальнейшем повышении давления начинается новое падение, но уже более медленное, чем в начальном участке до 100 000 кГ/см². Сопоставление нагрузки пресса с давлением внутри камеры проводилось по градуировочной кривой (см. рис. 2), построенной по известным скачкам электрического сопротивления: висмут I — II 25 000 кГ/см², висмут II—III 27 000 кГ/см², таллий 45 000 кГ/см², барий 80 000 кГ/см², висмут VI — VII 125 000 кГ/см² до нагрузки в 180 т. Предполагалось, что и при более высоких нагрузках эта зависимость остается линейной.

Для уточнения вновь полученной зависимости электрического сопротивления сурьмы от давления проводилось сравнение ее с уже известным скачком электрического сопротивления в висмуте (висмут VI—VII, p = = 125 000 кГ/см²). Оба металла помещались в камеру одновременно и проводилось измерение суммарного электрического сопротивления двух проводников, соединенных параллельно. Как видно из рис. 1*в*, минимум элек-

трического сопротивления сурьмы лежит вблизи перехода висмута VI—VII; таким образом, было подтверждено, что скачкообразное возрастание электрического сопротивления сурьмы происходит при давлении около 130 000 кГ/см² — это совпадает с определением по градуировочной кривой. Точность определения давления составляет 5%.

Ход электрического сопротивления мышьяка с давлением показан на рис. 3. Как видно из кривой, электрическое сопротивление мышьяка не претерпевает скачкообразных изменений вплоть до нагрузки в 280 т, что соответствует по градуировочной кривой давлению, превышающему 200 000 кГ/см². Было исследовано также изменение электрического сопротивления кальция под давлением (см. рис. 4).

Так как последняя реперная точка градуировочной кривой соответствует давлению в 125 000 кГ/см², нет полной уверенности в том, что и дальше сохраняется линейная зависимость давления от нагрузки. Однако авторам представлялось разумным экстраполировать кривую линейно, так как в интервале нагрузок 200—280 т для исследуемых металлов не наблюдается замедления хода электросопротивления с нагрузкой, чего следовало бы ожидать, если бы градуировочная кривая отклонялась от прямой в сторону оси абсцисс. Отклонение в сторону оси координат должно быть исключено по естественным причинам.

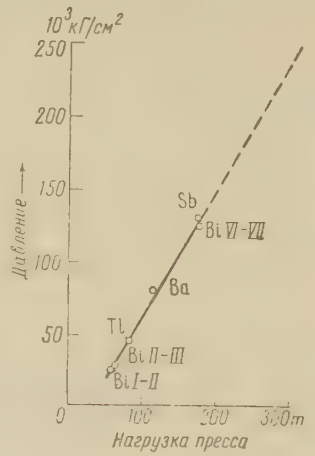


Рис. 2. Тарировочная кривая аппарата

Исследования проводились на образцах висмута и кальция в виде проволочек и образцах сурьмы и мышьяка, представляющих собой

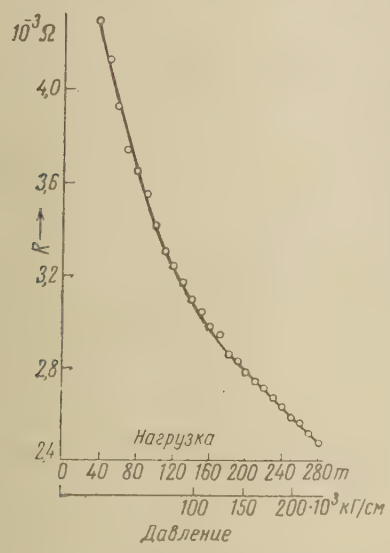


Рис. 3. Изменение электрического сопротивления R мышьяка

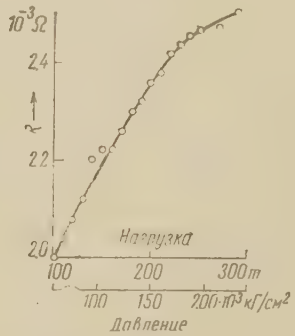


Рис. 4. Изменение электрического сопротивления R кальция

тонкие сколы по плоскостям спайности монокристалла. Образцы помещались в хлористое серебро, объем которого ~ 0,1 см³. Общий объем камеры ~0,5 см³. Образцы всех исследованных металлов были химически чистыми.

Авторы считают, что описанное выше резкое возрастание электросопротивления сурьмы при 130 000 кГ/см² может служить новой реперной точкой для градуировки аппаратов высокого давления.

Институт физики высоких давлений
Академии наук СССР

Поступило
10 X 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] P. Bridgman, Proc. Am. Acad. Art. Sci., 81, 165 (1952). [2] F. P. Bundy, Phys. Rev., 110, № 2 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ФИЗИКА

Член-корреспондент АН СССР С. Н. ВЕРНОВ, А. Е. ЧУДАКОВ, П. В. ВАКУЛОВ, Е. В. ГОРЧАКОВ, Ю. И. ЛОГАЧЕВ и А. Г. НИКОЛАЕВ

ИЗМЕРЕНИЯ РАДИАЦИИ ПРИ ПОЛЕТЕ ТРЕТЬЕЙ КОСМИЧЕСКОЙ РАКЕТЫ

На борту третьей космической ракеты, стартовавшей 4 X 1959 г., была установлена аппаратура для регистрации быстрых заряженных частиц и фотонов. Аппаратура состояла из сцинтилляционного счетчика и трех газоразрядных счетчиков. Все газоразрядные счетчики (рабочие размеры 1×5 см^2) имели толщину стенки ~ 50 мг/см^2 стали и были окружены дополнительными экранами различной толщины и состава. Счетчик I находился в экране толщиной 3 мм свинца + 1 мм алюминия с окошком 0,28 см^2, закрытым 0,2 мм алюминия; счетчик II находился в таком же экране, но без окошка; счетчик III находился внутри оболочки толщиной 2,5 мм алюминия. Сцинтилляционный счетчик (детектор — цилиндрический кристалл йодистого натрия размером $39,5 \times 40$ мм, окруженный слоем алюминия толщиной 1 г/см^2) регистрировал полную ионизацию, создаваемую излучением в кристалле, и темп счета импульсов, соответствующих энерговыделению в кристалле больше 45 кэв (1-й порог) и больше 3,6 Мэв (2-й порог).

Импульсы с выходов сцинтилляционного и самогасящихся счетчиков подавались на пересчетные схемы, заполнение которых передавалось по радио. Передача показаний приборов производилась в среднем раз в сутки в течение часа, что позволяло определять интенсивность радиации во время передачи с хорошей точностью как при полете ракеты в радиационных поясах, так и при ее полете вне пределов магнитного поля Земли. В промежутке между сеансами все счетчики третьей ракеты, кроме счетчика III, оставались включенными и продолжали регистрировать излучение. Большой объем пересчетных схем * позволял определить с большой точностью суммарную дозу, зарегистрированную приборами за время между сеансами.

Точность регистрации суммарной дозы и, соответственно, средней интенсивности зависит от промежутка времени между сеансами и становится тем лучше, чем больше этот промежуток. При хорошем качестве приема и при перерыве в передаче в 1 сутки точность измерения средней интенсивности составляла 0,1%. Однако на больших расстояниях от Земли качество приема было не всегда высоким из-за малой величины принимаемого сигнала. Поэтому в некоторых случаях точность полученных результатов не была максимальной, и для подсчета средней интенсивности использовались не все сеансы, а наиболее достоверные.

В настоящей работе приводятся предварительные результаты обработки показаний приборов за время с 4 X 1959 г. по 18 X 1959 г. Первая радиопередача производилась в течение 20 мин. при отлете ракеты. Ракета за это время поднялась от 7500 до 14 000 км**. Следующая радиопередача произ-

---

* Полное заполнение пересчетной схемы счетчика I при интенсивности излучения, соответствующей космическим лучам, происходило за 4 суток, счетчика II — за сутки, пересчетной схемы 1-го порога сцинтилляционного счетчика за 4 суток, 2-го порога за сутки, пересчетной схемы для измерения ионизации за 100 суток.

** Расстояния отсчитываются от центра Земли.

водилась через 10 час. и продолжалась около часа. В это время ракета достигла высоты 130 000 км, т. е. находилась вне поясов радиации Земли.

В табл. 1 приведены дозы излучения, зарегистрированные некоторыми приборами третьей ракеты за все время пребывания ракеты во внешнем

Таблица 1

Дата	Интенсивность по показаниям газоразрядных счетчиков (част/см²)		Полная ионизация в кристалле весом 180 г (эв)	
	внутри контейнера *	вне контейнера	внутри контейнера *	вне контейнера
2 I 1959 г.			$9{,}4\cdot10^{14}$	
12 IX 1959 г.	$3{,}74\cdot10^{5}$ **		$13{,}4\cdot10^{14}$	$3{,}83\cdot10^{15}$
	$2{,}37\cdot10^{5}$ ***			
4 X 1959 г.		$2{,}65\cdot10^{5}$ ***	$8{,}4\cdot10^{14}$	

* Стенки контейнера первой, второй и третьей космических ракет имели толщину 1 г/см².
** Счетчик под экраном 1,5 мм меди.
*** Счетчик под экраном 3 мм свинца+1 мм алюминия.

радиационном поясе. Для сравнения приведены также дозы излучения, зарегистрированные аналогичными приборами первой и второй космических ракет *.

Траектории полета и скорости движения для первой, второй и третьей ракет мало отличались друг от друга. Поэтому дозы, приведенные в табл. 1, отражают истинные значения интенсивности потоков частиц во внешней зоне за время пролета зоны ракетами.

Сравнение значений полной ионизации, приведенных в табл. 1, показывает, что состояния внешней зоны 2 I и 4 X мало отличаются друг от друга. 12 IX было зарегистрировано повышение полной ионизации в кристалле в ~1,5 раза по сравнению с 2 I и 4 X. Из табл. 1 видно, что интенсивность частиц, регистрируемых приборами ракет, зависит от поглощения в стенках контейнера — это следует из сравнения показаний сцинтилляционного счетчика внутри и вне контейнера 12 IX, а также из сравнения показаний газоразрядных счетчиков 12 IX и 4 X.

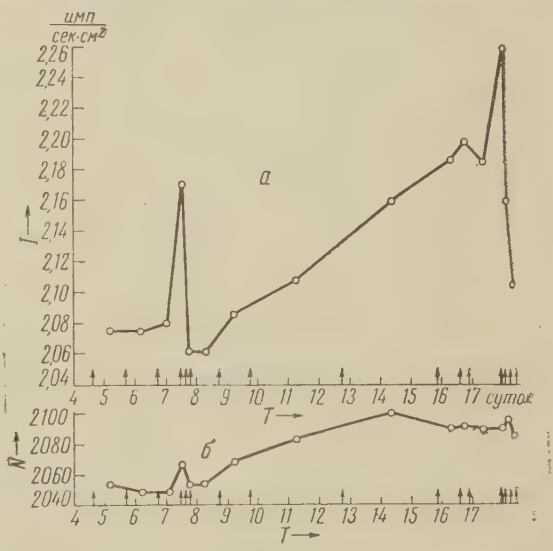


Рис. 1. *I* — «среднесуточная» интенсивность по показаниям газоразрядного счетчика II; *N* — двухчасовые показания стандартного нейтронного монитора, усредненные за время между сеансами; *T* — дата (октябрь 1959 г.). На оси *T* стрелками показано время сеансов, использованных для определения «среднесуточной» интенсивности

Анализ работы приборов третьей космической ракеты с 4 X по 18 X во время нахождения ракеты в межпланетном пространстве позволил определить интенсивность космических лучей, не искаженную влиянием магнитного поля и атмосферы

* Точность приведенных в статье значений доз и средних интенсивностей соответствует точности расшифровки показаний приборов. Из-за неточности в градуировке приборов истинные значения не могут отличаться от приводимых в статье более чем на 5%, дозы в табл. 1 приведены после вычитания фона от космических лучей.

Земли. Интенсивность, усредненная за время с 4 X по 18 X, измеренная счетчиком I, оказалась равной 2,12 част/см^2·сек, счетчиком II—2,12 част/см^2· сек, средний темп счета импульсов с пороговой энергией 45 кэв равным 6,79 имп/см^2·сек и с пороговой энергией 3,6 Мэв 2,15 имп/см^2·сек. Средняя ионизация на весь кристалл за указанный промежуток оказалась равной $1{,}56 \cdot 10^9$ эв/сек. Полученные в настоящей работе средние значения интенсивности согласуются с данными, полученными при полете первой и второй космических ракет ([1]).

Точность показаний приборов позволила установить, что за пределами магнитного поля Земли интенсивность радиации являлась весьма постоянной в течение первых 14 дней полета ракеты. Лишь в отдельных случаях были зарегистрированы небольшие изменения «среднесуточной» интенсивности (интенсивность, усредненная за время между сеансами).

В качестве примера на рис. 1*а* изображена «среднесуточная» интенсивность по показанию газоразрядного счетчика II. Для сравнения показаний счетчика II с интенсивностью космических лучей на рис. 1*б* изображены показания нейтронного монитора ([2]), усредненные за время между сеансами, использованными для определения «среднесуточной» интенсивности (используются усредненные за 2 часа и исправленные на барометрический эффект показания монитора, расположенного на уровне моря на широте 55,5° N и долготе 37,3° E).

Из рис. 1*а* и 1*б* следует, что все зарегистрированные приборами третьей ракеты изменения интенсивности находятся в качественном согласии с показаниями монитора. Точного соответствия между измерениями интенсивности космических лучей приборами третьей ракеты и монитором не может быть, так как интервалы усреднения для счетчика на ракете и монитора совпадали неполностью. Из сопоставления рис. 1*а* и 1*б* следует, что изменения в интенсивности космических лучей, регистрируемых счетчиком ракеты, не превышают 10%, а изменения, зарегистрированные монитором, не превышают 2%. Так как показания нейтронного монитора чувствительны к первичным частицам с энергиями 10^9 эв (критическая энергия, определяемая магнитным полем), а счетчик II регистрирует протоны с энергиями 50 Мэв, то можно сделать вывод, что при изменении энергии от $5 \cdot 10^7$ до 10^9 эв интенсивность частиц, вызывающих вариации, меняется в 5 раз. Сравнительная кратковременность изменений интенсивности, зарегистрированных 7 X и 18 X, дает указание на связь этих явлений с солнечной деятельностью. В этом случае наблюдаемые изменения интенсивности могут объясняться как изменением интенсивности космических лучей, генерируемых на Солнце ([3]), так и воздействием на космические лучи, приходящие не от Солнца, магнитных полей, извергаемых Солнцем. Ввиду того, что спектр частиц при наблюдаемых вариациях существенно более жесткий, чем в случае испускания космических лучей при вспышках на Солнце, кажется маловероятным, что наблюдаемые вариации связаны с генерацией частиц на Солнце. По-видимому, если на Солнце возникают условия для генерации частиц высоких энергий, то их интенсивность весьма велика и в большинстве случаев превосходит интенсивность космического излучения. Наблюдаемые же в период с 4 X по 18 X слабые вариации вернее всего связаны с вариациями магнитных полей в солнечной системе и воздействием этих полей на интенсивность космических лучей, приходящих извне.

Поступило
26 X 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. Н. Вернов, А. Е. Чудаков, П. В. Вакулов, Ю. И. Логачев, ДАН, **125**, № 2 (1959); С. Н. Вернов, А. Е. Чудаков, П. В. Вакулов, Ю. И. Логачев, А. Г. Николаев, ДАН, **130**, № 3 (1960). [2] Космические данные (месячный обзор), 10 (44), М., 1959. [3] Н. П. Рымко, В. Ф. Тулинов, А. Н. Чарахчьян, ЖЭТФ, **36** (6), 1687 (1959); А. Н. Чарахчьян, В. Ф. Тулинов, Т. Н. Чарахчьян, ЖЭТФ, **39**, № 8 (1960).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ФИЗИКА

Е. П. ГРИГОРЬЕВ, К. Я. ГРОМОВ, член-корреспондент АН СССР Б. С. ДЖЕЛЕПОВ, В. ЗВОЛЬСКА, А. В. ЗОЛОТАВИН, М. ВЕЙС и ВАН ЮН-ЮЙ

РАСПАД ДВУХЧАСОВОГО ИЗОТОПА Lu^{168}

В лютециевой фракции продуктов облучения тантала протонами с энергией 660 Мэв были обнаружены конверсионные линии, интенсивность которых спадала с периодом около 2 час. В работе ([1]) на магнитно-линзовом спектрометре была обнаружена линия с энергией электронов 77,5 кэв и периодом спадания $T = 100 \pm 20$ мин. Соответствующий участок спектра повторно изучался на спектрометре с двойной фокусировкой в работе ([2]). В этой работе было подтверждено существование линии с периодом полураспада $T = 2{,}0 \pm 0{,}3$ час. и уточнена ее энергия: $E_e = 78{,}7 \pm 0{,}1$ кэв.

Нашей задачей было исследование распада 2-часового лютеция, которому принадлежит найденная линия. Для исследований использовался β-спектрометр с двойной фокусировкой на угол $\pi\sqrt{2}$ с разрешением 0,15%. Магнитное поле непосредственно измерялось методом протонного резонанса. Датчик помещался в центре прибора, где было специально создано однородное поле. Так как топография магнитного поля спектрометра зависит от величины поля, то нами была проведена градуировка по линиям, энергия которых известна с большой точностью. Использовались изотопы Th (B + C + C′ + C″), Yb^{169}, Cs^{137} и др. Среди изотопов лютеция, находящихся в наших источниках, был Lu^{170} с хорошо известным переходом $h\nu = 84{,}19$ кэв. L-конверсионные линии этого перехода измерялись непосредственно до и после измерений линий 2-часового лютеция. Регистрация производилась двумя счетчиками Гейгера — Мюллера, включенными в схему совпадений. Собственный фон совпадений составлял 1 имп/мин.

Таблица 1

Конверсионные линии 2-часового лютеция

H_ρ, гаусс·см	E_e, кэв	Идентификация	Энергия перехода, кэв	
974,1	77,54	L_{II}	87,52	87,54± ±0,04*
981,4	78,64	L_{III}	87,58	
1036,5	87,03	N_I	87,52	

* Учтена возможная систематическая погрешность.

Измерения проведены с двумя источниками. Обнаружено 3 конверсионных линии. Они были идентифицированы нами как L_{II}-, L_{III}- и N-конверсионные линии (см. рис. 1). Интенсивность первых двух спадала в первые часы с периодом (2,15 ± 0,20) часа. Энергии линий приведены в табл. 1.

На рис. 1 показаны L_{I+II}- и L_{III}-конверсионные линии. Эти линии наблюдались на фоне спектра более долгоживущих изотопов лютеция. На близком расстоянии от 2-часовых линий расположены линии, относящиеся к распаду Lu^{167} и Yb^{167}, находящихся в равновесии, спадающие с периодом 56 мин. Эти линии затруднили наблюдение K- и M-линий 2-часового перехода. N-линия также находится в непосредственной близости от линий других изотопов.

Путем сравнения разностей энергий $L_{III} - L_{II}$- и $N - L_{III}$- линий с рентгеновскими данными установлено, что переход происходит в ядре иттербия.

В табл. 2 приведено сравнение рентгеновских данных с экспериментом. Отношение интенсивностей L_{II}- и L_{III}-линий оказалось с точностью до 15% равным единице. Линия L_I в спектре не проявилась, и можно сделать заключение, что ее интенсивность не превышает 25% от интенсивности линии L_{III}. Сравнивая эти результаты с отношением теоретических коэффициентов конверсии на подоболочках L_I, L_{II} и L_{III} ядра иттербия для энергии 87,54 кэв, можно сделать заключение о мультипольности перехода.

Только переходы типа $E2$ и $E3$ имеют близкое к экспериментальным отношение интенсивностей линий L_I, L_{II} и L_{III}. Наиболее вероятно, что мультипольность перехода $E2$, так как, во-первых, экспериментальное отношение лучше согласуется с теоретическим для перехода $E2$ и, во-вторых, ни в одном ядре иттербия до сих пор не наблюдалось перехода типа $E3$. Переходы типа $E2$ с энергией около 80 кэв обычно наблюдаются при разрядке первого ротационного уровня четно-четных ядер иттербия. Так, L-линии $E2$-перехода 84,19 кэв в Yb^{170} при распаде Lu^{170} дают точно такой же спектр, как и L-линии 2-часового лютеция.

Таблица 2

Сравнение опытных данных о разностях энергий $L_{III}-L_{II}$ и $N-L_{III}$ с рентгеновскими данными

Ядро	$L_{III}-L_{II}$, кэв		$N-L_{III}$, кэв	
	рентгеновск.	опытн.	рентгеновск.	опытн.
Tu	0,96		8,19	
Yb	1,03	1,10±0,07	8,46	8,39±0,15
Lu	1,10		8,75	

Относительно массового числа нового изотопа лютеция можно высказать предположение, основанное на имеющихся в литературе данных об уже известных изотопах Lu, а также на том, что при реакции Ta + p (660 Мэв) образуются главным образом ядра с большим недостатком нейтронов.

Известны нейтронодефицитные изотопы лютеция с нечетным A: Lu^{173}, Lu^{171}, Lu^{169}, Lu^{167}. Распад их изучен, и в их спектрах не наблюдается перехода с энергией 87,54 кэв. Более легкие изотопы должны иметь период полураспада значительно меньший, чем 1 час, так как энергия распада для них очень велика. Известны также изотопы с четным A: Lu^{172} и Lu^{170}. При их распаде возбуждаются уровни дочерних изотопов иттербия, энергия которых хорошо измерена: E_1^+ (Yb^{172}) = = 78,7 кэв, E_1^+ (Yb^{170}) = =84,2 кэв. Если рассматриваемый изотоп имеет четное A и $E_1^+ = 87{,}54$ кэв, то можно ожидать, что $A < 170$ и, вероятно, равно 168.

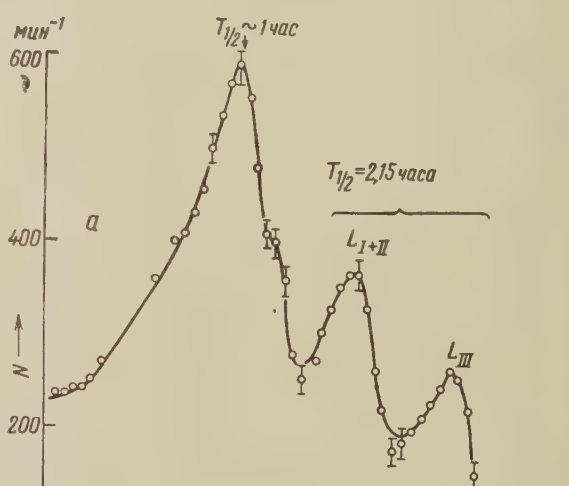


Рис. 1. L_{I+II} и L_{III} -конверсионные линии перехода с энергией 87,5 кэв (фон вычтен) через 1 час (*а*) и через 4,3 часа (*б*) после выделения фракции. Изображенная слева линия распадалась с периодом около 1 часа

Недавно появились две работы ([3]), в которых сообщено, что при облучении обогащенного до 30% Yb^{168} протонами с энергией 6 Мэв получался изотоп Lu^{168} с периодом полураспада $T_{1/2}$=7,1 мин. С помощью сцинтилляционного γ-спектрометра

были обнаружены γ-лучи с энергией 87 ± 1; 900; 987; 1410; 1800; 2130 кэв и рентгеновское излучение иттербия. Наше значение энергии перехода хорошо совпадает с энергией наиболее мягких γ-лучей, обнаруженных Вильсоном и Пулом.

Энергия первого возбужденного уровня четно-четных деформированных ядер с определенным Z зависит от числа нейтронов в них. На рис. 2 показана

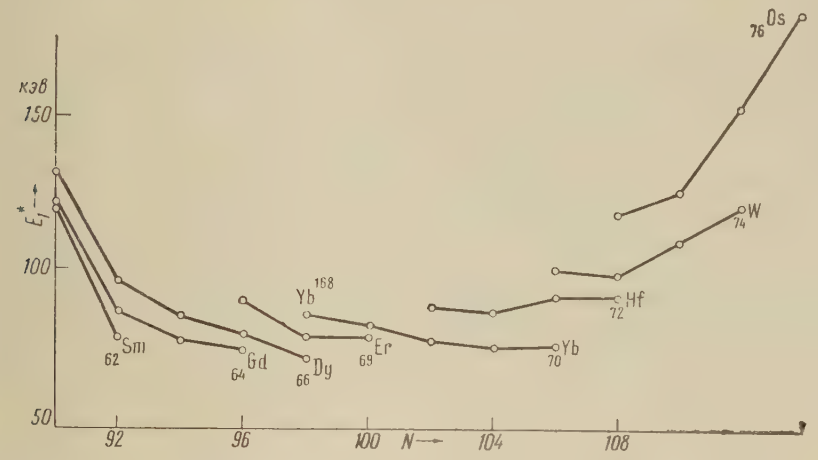


Рис. 2. Положение первых возбужденных уровней четно-четных деформированных ядер в зависимости от числа нейтронов N

эта зависимость для ряда изотопов. Видно, что энергия возбуждения Yb^{168} согласуется с общим ходом кривой для изотопов иттербия.

$_{71}Lu^{168}$ является нечетно-нечетным деформированным ядром. У основных состояний таких ядер спин обычно равен сумме или разности Ω_p и Ω_n (проекции момента нечетного нуклона на ось симметрии ядра). Нечетно-четные ядра Lu^{171}, Lu^{169} и Lu^{167} имеют $\Omega_p = 9/2^-$. Нечетный 97-й нейтрон по схеме Нильсона находится в состоянии $^5/_2$, и это подтверждается на опыте. Поэтому можно ожидать, что основное состояние Lu^{168} типа 7^- или 2^- $(9{,}2 \pm 5/2)$.

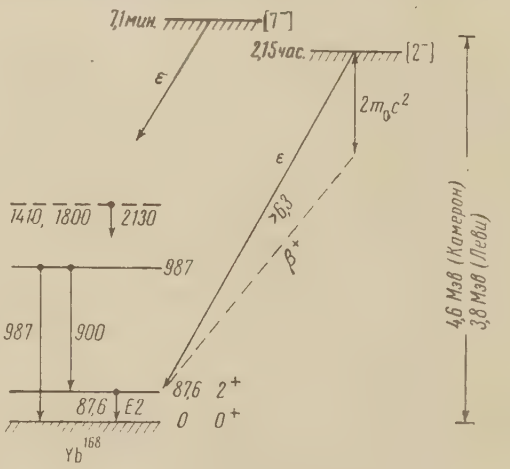


Рис. 3. Схема распада Lu^{168}

По Галлахеру и Мошковскому, следует ожидать, что основное состояние будет типа (7^-) (состояния 9/2— [514] и 5/2 + + [642], полные моменты суммируются так, чтобы спиновые моменты нечетных протона и нейтрона складывались). Можно думать, что состояния Lu^{168} с периодами полураспада 7,1 мин. и 2,15 часа — это два изомерных состояния типа 7^- и 2^-. Состояние с периодом 7,1 мин., которое наблюдали Вильсон и Пул, вероятно, первое из них, т. е. состояние типа 7^-: при высоком значении спина исходного состояния сильнее возбуждаются высокие уровни, а Вильсон и Пул наблюдали много жестких γ-линий.

Так как не наблюдалось позитронного спектра 2-часового лютеция, то энергию распада можно только оценить, пользуясь полуэмпирическими формулами. Эта энергия равна 4,6 Мэв по Камерону и 3,8 Мэв по Леви.

Таблица 3

Сравнение экспериментальных отношений $L_I : L_{II} : L_{III}$ с теоретическими для различных мультипольностей γ-перехода 87,54 кэв

Мультипольность		*E*1	*E*2	*E*3	*M*1	*M*2	*M*3
$L_I : L_{II} : L_{III}$	теор.	2,65:0,76:1	0,14:1,03:1	0,023:1,17:1	60:5,7:1	41:0,67:1	0,79:0,13:1
	опытн.	(0,25) : (1,02±0,15) : 1					

На рис. 3 показана схема распада Lu^{168}, построенная по имеющимся в настоящее время данным.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Объединенный институт ядерных исследований

Поступило
6 X 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Басина, Б. Джелепов, В. Чихладзе. Материалы II совещ. по нейтроно-дефицитным изотопам, Дубна, 1, 1959, стр. 159. [2] К. Я. Громов, Б. С. Джелепов, И. С. Днепровский, там же, стр. 165. [3] R. G. Wilson, M. L. Pool, Phys. Rev. Lett., 4, 206 (1960), Bull. Am. Phys. Soc., 5, 21 (1960). [4] Б. С. Джелепов, О. Е. Крафт, Е. Б. Крештофова, Изв. АН СССР, сер. физ., 23, 1431 (1959). [5] Н. Бонч-Осмоловская, Б. Джелепов, О. Крафт, Изв. АН СССР, сер. физ., 24, 283 (1960).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ФИЗИКА

А. А. ГРИНБЕРГ, С. Р. НОВИКОВ и С. М. РЫВКИН

НОВЫЙ ЭФФЕКТ ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ФОТОПРОВОДИМОСТИ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 1 VIII 1960)

Явление отрицательной фотопроводимости экспериментально обнаружено на ряде полупроводников уже довольно давно. Однако до настоящего времени оно еще не нашло достаточно убедительного истолкования, хотя и существуют весьма правдоподобные точки зрения на его природу. В отличие от этого, исследуемый в настоящей работе новый эффект отрицательной

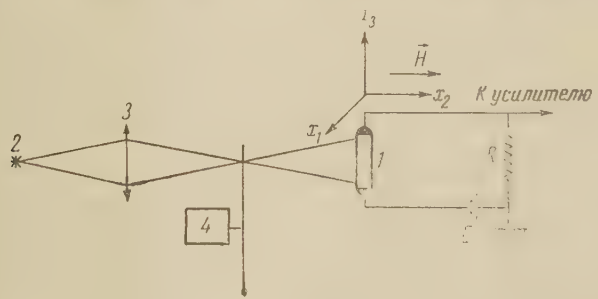


Рис. 1. Схема для наблюдения отрицательной фотопроводимости в магнитном поле. *1* — образец, *2* — источник света, *3* — объектив, *4* — модулятор света

фотопроводимости в магнитном поле находит естественное и достаточно убедительное объяснение.

Схема для наблюдения эффекта изображена на рис. 1. Образец включен в обычную цепь для измерения фотопроводимости. Для удобства измерений он освещается короткими импульсами света, отделенными длительными промежутками темноты. Для исключения фотомагнитной э. д. с. образец освещался «вдоль» магнитного поля. Сигнал, снимаемый с сопротивления нагрузки R, анализируется с помощью осциллографа. Типичные осциллограммы изображены на рис. 2*а* и 2*б*.

Осциллограмма *а* получена в отсутствие магнитного поля и соответствует обычной «положительной» фотопроводимости («импульсы вверх»). При включении магнитного поля (осциллограмма «*б*») фотопроводимость меняет знак («импульсы вниз»), т. е. становится отрицательной*.

Качественное объяснение эффекта состоит в следующем. При дрейфе носителей тока в поперечном магитном поле их траектории (на длине свободного пробега) искривляются. С этим связано, как известно, уменьшение подвижности (увеличение сопротивления) в магнитном поле. Однако возникающее поле Холла частично «выпрямляет» траектории частиц и тем самым уменьшает эффект возрастания сопротивления в магнитном поле **.

* При освещении образца «поперек» магнитного поля наблюдается неравенство импульсов «отрицательной» фотопроводимости при различных направлениях магнитного поля. Этот эффект оказывается связанным не только с наличием фотомагнитной э. д. с. на образце при таком способе освещения, но и с явлениями, происходящими на контактах.

** В результате этого в полупроводниках с независимым от энергии временем релаксации в монополярном случае эффект изменения сопротивления в поперечном магнитном поле равен нулю. В других случаях он по крайней мере уменьшается.

Следовательно, если каким-либо образом уменьшать поле Холла, то тем самым можно увеличить искривление траектории носителей и, следовательно, сопротивление полупроводника.

Уменьшения поля Холла можно достичь:

а) «закорачивая» э. д. с. Холла с помощью малого внешнего сопротивления;

б) используя образцы в виде так называемых дисков Корбино, где (как это следует из характера симметрии) поле Холла не возникает.

Можно, однако, предложить и иной способ, пригодный для случая примесной проводимости, когда концентрация носителей одного знака (например, дырок p_0) значительно превосходит концентрацию носителей другого знака (электронов n_0) и, следовательно, постоянная Холла в равновесии определяется величиной p_0.

Рис. 2. Осциллограммы фотопроводимости. *а* — импульсы фотопроводимости при отсутствии магнитного поля, *б* — импульсы фотопроводимости в магнитном поле

Если освещать такой полупроводник светом из собственной полосы поглощения, то возникают пары электрон — дырка. Связанное с этим увеличение концентрации электронов уменьшает поле Холла, что приводит, как подчеркивалось выше, к возрастанию сопротивления, т. е. проявляется в виде отрицательной фотопроводимости.

Таким образом, с одной стороны, при освещении проводимость возрастает за счет появления неравновесных носителей, с другой стороны, она падает за счет уменьшения поля Холла и, следовательно, подвижности равновесных носителей. Если второй эффект превалирует, то будет иметь место отрицательная фотопроводимость.

При экспериментальной проверке изложенных выше соображений важно иметь в виду следующее обстоятельство. Почти во всех полупроводниках, и даже в таких, как германий и кремний, несмотря на тщательную очистку, сохраняются уровни прилипания. Нетрудно показать, что если прилипают неосновные носители, то отрицательный фотоэффект ослабляется, и если прилипание велико, то он «переходит» в положительный. Причину этого легко понять, если заметить, что поле Холла в полупроводнике с монополярной проводимостью при $E_1 = \text{const}$ не зависит от концентрации носителей тока.

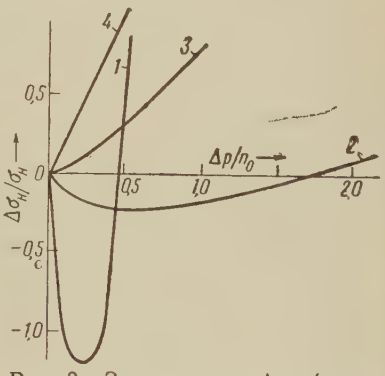


Рис. 3. Зависимость $\Delta\sigma_H / \sigma_H$ от уровня возбуждения $\Delta p/n_0$ для $n =$ Ge при $T = 77°$ K, $H = 10000$ эрст. и различных значениях коэффициента β: *1* — $\beta = 1$; *2* — $\beta = 1{,}5$; *3* — $\beta = 2{,}3$; *4* — $\beta = 1$ при $H = 0$

Можно показать, что если в образец n-типа вводится (равномерно по всему объему) добавочная концентрация дырок Δp и электронов Δn (из-за уровней прилипания $\Delta n = \beta \Delta p$ с $\beta \neq 1$), то относительное изменение проводимости материала при инъекции определяется формулой

$$\frac{\Delta\sigma_H}{\sigma_H} = \frac{\left(\beta + \frac{\mu_p \varphi_p}{\mu_n \varphi_n}\right)}{1 + \operatorname{tg}^2 \theta_n} \frac{\Delta p}{n_0} + \frac{\left\{\operatorname{tg} \theta_n + \left(\frac{\mu_p \varphi_p}{\mu_n \varphi_n} \operatorname{tg} \theta_p + (\beta \operatorname{tg} \theta_n\right) \frac{\Delta p}{n_0}\right\}^2}{\left[1 + \left(\beta + \frac{\mu_p \varphi_p}{\mu_n \varphi_n}\right) \frac{\Delta p}{n_0}\right] (1 + \operatorname{tg}^2 \theta_n)} - \frac{\operatorname{tg}^2 \theta_n}{1 + \operatorname{tg}^2 \theta_n}, \quad (1)$$

где

$$\varphi_n = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{q}{m_n^* \mu_n} \int_0^\infty \frac{\tau e^{-\varepsilon/kT}}{1 + \left(\frac{q\tau}{m_n^* c} H\right)^2} \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{3/2} d\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right);$$

θ_n, θ_p — холловские углы электронов и дырок соответственно ($\theta_n < 0$); μ_n, μ_p — подвижности; m^* — эффективная масса; τ — время жизни; q — заряд электрона; ε — энергия.

Для иллюстрации на рис. 3 приведено относительное изменение фотопроводимости n-германия, рассчитанное по формуле (1). Температура принята равной 100° К, так что подвижности электронов и дырок приблизительно равны 24 000 в·сек/см. Напряженность магнитного поля равна 10^4 эрст. Кривая с $\beta = 1$ (отсутствие уровней прилипания) показывает, что $\Delta\sigma_H$ остается отрицательной вплоть до уровня инъекции $\Delta p/n_0$, равного 0,46. Кривые с $\beta = 1{,}5$ и $\beta = 2{,}3$ иллюстрируют влияние уровней прилипания на исследуемый эффект.

Можно показать, что отрицательный фотоэффект не будет наблюдаться, если имеют место неравенства:

а) для n-материала

$$\beta > -\frac{\mu_p \varphi_p}{\mu_n \varphi_n} \frac{1 - \operatorname{tg}^2 \theta_n - 2\,|\operatorname{tg}\theta_n|\operatorname{tg}\theta_p}{1 + \operatorname{tg}^2 \theta_n}; \qquad (2)$$

б) для p-материала

$$\beta < -\frac{\mu_p \varphi_p}{\mu_n \varphi_n} \frac{1 + \operatorname{tg}^2 \theta_p}{1 - \operatorname{tg}^2 \theta_p - 2\,|\operatorname{tg}\theta_n|\operatorname{tg}\theta_p}. \qquad (3)$$

Эти условия оказываются очень жесткими даже для такого полупроводника, как n-Ge, ибо очистить его от уровней прилипания в достаточной степени в настоящее время не удается. Благополучнее обстоит дело с дырочным германием, у которого прилипание неосновных носителей выражено значительно слабее, чем у n-германия.

Результаты, изображенные на осциллограмме, были получены на образцах p-германия с $\rho = 12$ ом·см при $T = 77°$ К, $H = 20\,000$ эрст.; уровень возбуждения $\Delta n/p_0$ составлял $\sim 0{,}005$.

Физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
28 VII 1960

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

М. Ю. БАЛЬШИН и А. П. ДУБРОВСКИЙ

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ ПОРОШКОВ

(Представлено академиком А. А. Бочваром 3 VIII 1960)

Гидростатическое (изостатическое) прессование порошков под всесторонним давлением ([1]) до настоящего времени было экспериментально изучено только при небольших давлениях (до 10—12 кГ/мм²). Незначительность применявшихся давлений не позволяла достаточно обоснованно сформулировать основные закономерности уплотнения порошков при гидростатическом прессовании.

В настоящей работе исследовалось гидростатическое прессование в широком интервале давлений (10—60 кГ/мм²) порошков электролитической меди (насыпной вес 1,82 г/см³, вес утряски 2,86 г/см³); вихревого железа (насыпной вес 1,72 г/см³, вес утряски 2,56 г/см³); электролитического никеля (насыпной вес 2,57, вес утряски 3,70 г/см³) и восстановленного молибдена (вес утряски 3,22 г/см³). Порошки меди, никеля, молибдена применялись тонкие с размером частиц < 10 μ, железа — грубые с частицами < 90 μ. Образцы прессовали в эластичных оболочках в прутки (исходный диаметр 11 мм, длина 65 мм, после прессования линейные размеры образцов равномерно сокращались во всех направлениях на 25—30%). Образцы для определения прочности на сжатие разрезали на цилиндры с отношением высоты h к диаметру D около 0,7. В предварительной серии экспериментов на образцах, вырезанных в различных направлениях из гидростатических прессовок больших размеров, была установлена идентичность значений их прочности на сжатие во всех направлениях. При испытаниях давление прилагалось перпендикулярно торцу.

Для сравнения из тех же порошков при тех же удельных давлениях производилось обычное прессование образцов в стальных прессформах. Для определения зависимости плотности от давления применяли образцы с тем же отношением высоты к диаметру ($h/D \sim 0{,}7$). Определение удельного веса производилось гидростатическим взвешиванием образцов, полученных обоими методами прессования.

Сравнительные испытания прочности на сжатие обычных прессовок производили как в направлении прессования (на цилиндрических образцах, диаметр 15 мм, отношение $h/D \sim 0{,}7$), так и перпендикулярно к направлению прессования (прямоугольный образец, сторона a, перпендикулярная давлению 6 мм).

Рис. 1 показывает зависимость между давлением прессования p и относительной плотностью ϑ прессовок при гидростатическом и обычном прессовании. Из рис. 1 следует, что гидростатическое прессование во всех случаях было более эффективным, чем обычное. Особенно эффективным было снижение давления при гидростатическом прессовании тонких и твердых порошков молибдена и никеля (одинаковая степень плотности достигалась при давлениях на 30—50% меньших, чем при обычном прессовании). Для тонких медных порошков для достижения одинаковой степени плотности давление при гидростатическом прессовании было на 20—30% меньше. Наименьший эффект гидростатическое прессование дало

при уплотнении грубых порошков вихревого железа (снижение давления на 10—20%).

На рис. 2 приведены диаграммы $\lg \vartheta - \lg p$ для гидростатического и обычного прессования порошков. Диаграммы дают прямолинейную зависимость между этими логарифмами и, следовательно (²), степенную зависимость между относительной плотностью прессовок ϑ и давлением прессования p:

$$\frac{p}{p_{max}} = \vartheta^m, \qquad (1)$$

где p_{max} — максимальное давление прессования при $\vartheta = 1$, $m = \text{const}$.

Таким образом, сопротивление деформации прессовок, гидростатических и обычных, характеризуется двумя константами — значениями p_{max} и m (значения m приведены в подписях к рис. 2); для Cu, Fe и Ni они при гидростатическом прессовании больше чем при обычном и только для Mo наблюдается обратная зависимость.

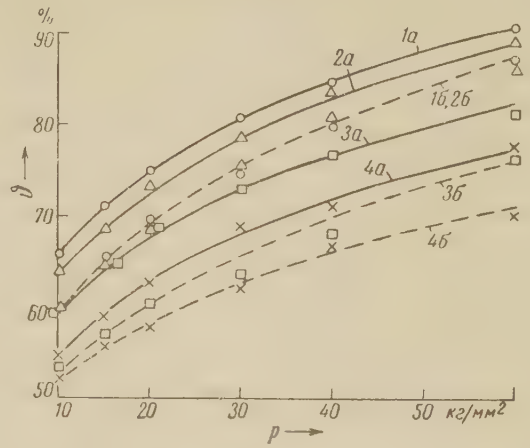


Рис. 1. Зависимость ϑ от p при гидростатическом (*а*) и обычном (*б*) прессовании. *1* —Cu; *2* — Fe; *3* — Ni; *4* — Mo

В табл. 1 приведены значения p_{max} и для сравнения твердость соответствующих металлов. Из данных табл. 1 следует, что значения p_{max} для более мягких металлов Fe и Cu при гидростатическом и обычном прессовании практически не различались, а для более твердых металлов значения p_{max} при гидростатическом прессовании меньше, чем при обычном, для Ni на 24% и для Mo на 32%.

Таблица 1

Материал	Твердость по Бринелю H_B, кГ/мм²		p_{max}, кГ/мм²	
	в отожжен. состоянии	в наклепан. состоянии	при гидростат. прессовании	при обычн. прессовании
Cu	40	до 120	104	108
Fe	60	до 180	111	112
Ni	90	до 250	171	224
Mo	150	до 270	244	360

В табл. 2 приведены значения прочности на сжатие $\sigma_{сж}$ для типичных представителей мягких металлов (Cu) и твердых (Mo). Из табл. 2 следует, что при обычном прессовании прочность на сжатие отличалась ярко выраженной анизотропностью. Отношение прочности на сжатие в направлении прессования к прочности на сжатие в поперечном направлении, характеризующее эту анизотропность, особенно велико при низких давлениях прессования. Для твердого Mo оно больше, чем для Cu. Как уже было указано выше, прочность гидростатических прессовок в любом направлении в грубом приближении равна наивысшей прочности обычных прессовок (в направлении прессования) для Cu и существенно больше этой величины для Mo (на 20—130%).

Известно, что при обычном прессовании давление p снижается на величину Δp, равную потерям давления на трение о стенки прессформы, причем (²)

$$\frac{\Delta p}{p} = \mu\xi\frac{4h}{D}, \qquad (2)$$

где ξ — коэффициент бокового давления ($\xi = 0{,}3-0{,}4$); h/D в нашем случае $\sim 0{,}7$; μ — коэффициент трения, значения которого обычно укладываются в пределы от 0,15 до 0,35. Таким образом, в нашем случае $\Delta p/p \sim$

$\sim 0{,}1 \div 0{,}4$, т. е. эффективное давление при обычном прессовании было на 10—40% ниже номинального давления. С этой точки зрения можно объяснить различие в величине p_{max} при обычном и гидростатическом прессовании, которое было меньше обычного на 1—32% (на 1% для Fe, на 32% для Mo). Значения p_{max}, как видно из табл. 1, в основном при обоих видах прессования определяются твердостью металла частиц (внутричастичной

Рис. 2. Зависимость $\lg p$ от $\lg \vartheta$ при гидростатическом (*а*) и обычном (*б*) прессовании. *1* — Cu; *2* — Fe; *3* — Ni; *4* — Mo. *1а* — $m = 5{,}65$; *2а* — 5,26; *3а* — 5,5; *4а* — 5,4; *1б* — 4,45; *2б* — 4,66; *3б* — 4,82; *4б* — 5,38

прочностью) и лежат почти для всех случаев между твердостью металла в отожженном состоянии и в состоянии максимального наклепа (ближе к твердости максимально наклепанного металла). Только для наиболее

Таблица 2

Материал	Давление прессования, кГ/мм²	$\sigma_{сж}$ обычн. прессовок, кГ/мм²		Коэффициент анизотропии $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$	$\sigma_{сж}$ гидростат. прессовок, кГ/мм²
		$\parallel$ направл. прессования	$\perp$ направл. прессования		
Cu	10	4,68	0,74	6,3	4,26
	20	9,58	3,18	3,0	8,24
	40	19,4	10,1	1,9	15,4
	60	22,4	13,8	1,6	22,9
Mo	10	0,28	—	—	0,33
	20	0,84	—	—	1,94
	40	4,35	—	—	7,5
	60	12,2	1,0	12,2	18,1

твердого металла молибдена при обычном прессовании p_{max} существенно больше твердости в состоянии максимального наклепа, что следует объяс-

нить потерями на трение. Различие между значениями p для одинаковой степени уплотнения также находится в соответствии со значениями p_{max} и m для гидростатического и обычного прессования.

Различие между поведением твердых и мягких металлов можно объяснить двумя путями.

1. Можно предположить, что коэффициент трения и потери на трение о стенки прессформы у твердых металлов значительно больше, чем у мягких. Поэтому различие в значениях p_{max} и p при гидростатическом и обычном прессовании больше для твердых, чем для мягких, металлов. Для проверки этого предположения были определены значения давления выталкивания исследованных в этой работе порошков при $h/D = 0{,}7$ (давление выталкивания почти равно потерям давления на трение о стенки прессформы). Давление выталкивания составило для всех металлов около 40% от давления прессования (для наиболее твердого молибдена 38%, для наиболее мягкой меди 41%). Таким образом, это предположение отпадает.

2. Более вероятно, что это различие объясняется явлениями схватывания при прессовании частиц более мягкого металла ([3]) Схватывание значительно увеличивает межчастичную прочность и внутреннее трение прессовок и тем самым их сопротивление деформации при уплотнении. В особенности выявляется вредное влияние схватывания при гидростатическом прессовании мягких металлов (при обычном прессовании схватывание значительно повышает сопротивление деформации в одном направлении, при гидростатическом — во всех направлениях). Поэтому значения p_{max} мало различаются при гидростатическом и обычном прессовании мягких металлов (так как отсутствие потерь на внешнее трение компенсируется более высоким внутренним трением гидростатических прессовок) и очень сильно различаются при уплотнении твердых металлов.

Таким образом, для получения высоких значений плотности и прочности гидростатическое прессование в особенности эффективно для формирования твердых металлов.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступило
12 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. А. Борок, Сборн. Порошковая металлургия, Ярославль, 1956, стр. 187. [2] М. Ю. Бальшин, Порошковое металловедение, М., 1948. [3] А. П. Семенов, Схватывание металлов, М., 1958.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Н. Д. МОРГУЛИС и Ю. П. КОРЧЕВОЙ

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ЦЕЗИЕВОЙ ПЛАЗМЫ ТЕРМОЭЛЕКТРОННОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ ЭНЕРГИИ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 18 VII 1960)

Устройства для непосредственного преобразования тепловой энергии в электрическую с помощью термоэлектронной эмиссии (см. обзоры [1]) почти всегда наполняются парами цезия при соответствующем давлении p с целью нейтрализовать электронный пространственный заряд возникающими на катоде термоионами Cs и создать соответствующую контактную

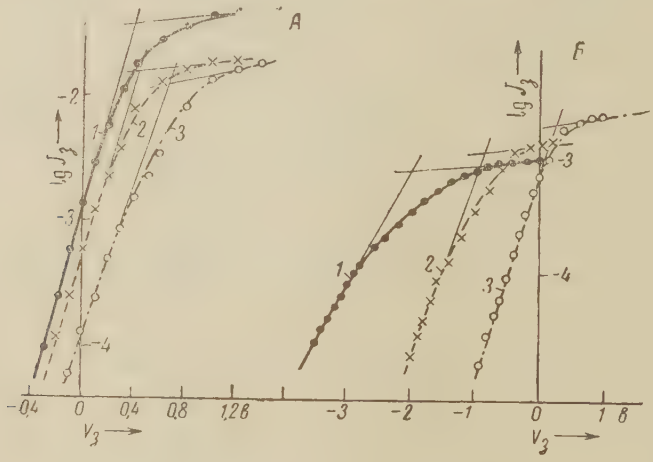


Рис. 1

разность потенциалов $V_к$ между электродами преобразователя. Пары Cs, вызывающие обычно появление междуэлектродной плазмы, могут оказать существенное влияние на физические характеристики преобразователя, например аналогичное рассмотренному теоретически в [2]. В некоторых работах роли плазмы в таком «плазменном термоэлементе» придается основное значение [3]. Настоящая работа была поставлена с целью получения данных о свойствах такого рода плазмы.

В работе был использован описанный коротко в [4] преобразовательный прибор — лампа с ThC_2-катодом и Та-анодом в парах Cs, при их взаимном расстоянии $d \approx 3$ мм; к аноду была присоединена W — Pt-термопара. В междуэлектродное пространство сквозь анод был введен маленький цилиндрический зонд в кварцевой оболочке, с помощью которого в реальных условиях преобразования можно было определить параметры возникавшей здесь цезиевой плазмы; величина p определялась по температуре t насыщения паров Cs.

Типичные примеры семейств зондовых характеристик цезиевой плазмы приведены на рис. 1. На рис. 1 *А*: $t = 240°$ С, $\lambda \ll d$ (см. ниже), температура катода $T_к = 2050°$ К, температура анода $T_а = 930°$ К, ток короткого замыкания $J_0 = 10$ а/см^2, оптимальные (при внешнем сопротивлении R равном внутреннему) выходные мощность $W_к = 7$ вт/см^2 и напряжение $V_R = 1{,}1$ в; затем $W'_к = 1$ вт/см^2 и $V'_R = 1{,}7$ в. На рис. 1 *Б*: $t = 115°$ С, $\lambda \gg d$

$T_к = 2050°$ К, $T_а = 900°$ К, $J_0 = 4$ а/см², $W_к = 5$ вт/см², $V_R = 1{,}4$ в, $W'_к = 2$ вт/см², $V'_R = 2{,}1$ в. Кривые *1* относятся к режиму короткого замыкания, кривые *2* — к режиму оптимальной выходной мощности и кривые *3* — к режиму повышенного, против оптимального, сопротивления нагрузки R, при котором $W'_к < W_к$ и $V'_R > V_R$.

Из полученных зондовых характеристик были определены приведенные в табл. 1 значения электронной температуры T_e, концентрации электро-

Таблица 1

t, °С	p, мм	J_0, а/см²	$W_к$, вт/см²	T_e, °К		n_e, см$^{-3}$		$V_п$, в	
				1	2	1	2	1	2
$T_к = 2050°$ К									
115	$2\cdot10^{-3}$	4	5	5200	3500	$8\cdot10^{10}$	$1\cdot10^{11}$	−2,0	−0,9
165	$2\cdot10^{-2}$	14	9	2500	3100	$3\cdot10^{12}$	$2\cdot10^{11}$	+0,2	−0,4
240	$3\cdot10^{-1}$	10	7	1400	1600	$7\cdot10^{12}$	$3\cdot10^{12}$	+0,4	+0,5

$T_к$, °К	$T_а$, °К	J_0, а/см²	$W_к$, вт/см²	T_e, °К		n_e, см$^{-3}$		$V_п$, в	
				1	2	1	2	1	2
$t = 240°$ С									
2050	930	10	7	1400	1600	$7\cdot10^{12}$	$3\cdot10^{12}$	+0,4	+0,5
1930	880	8	4	1600	1700	$4\cdot10^{12}$	$2\cdot10^{12}$	+0,5	+0,5
1690	850	4	2	1650	2500	$6\cdot10^{12}$	$1\cdot10^{11}$	+0,8	+0,4

нов n_e и потенциала плазмы относительно анода $V_п$. В таблице приведены данные для $T_к = 2050°$ К и разных значений t, а также для $t = 240°$ С и разных значений $T_к$ для первого и второго режимов.

Из рассмотрения полученных данных можно сделать следующие предварительные выводы:

1. Не обнаруживается явно выраженной связи электронной температуры T_e ни с температурой катода $T_к$, и анода $T_а$, ни, в сочетании с n_e, с параметрами преобразователя. Эта связь должна была бы существовать согласно представлениям о превалирующей здесь роли явлений в плазме ([3]).

2. Величина T_e в 1-м режиме — короткого замыкания — в большинстве случаев меньше, чем во 2-м — оптимальной мощности. Между тем следовало бы ожидать обратного вследствие наличия в 1-м случае в плазме дополнительного поля $\Delta E \leqslant V_к/d \approx 3$ в/см.

3. Концентрация электронов n_e может достигнуть весьма заметного значения; однако она соответствует не очень высокой степени ионизации паров Cs, что указывает на возможность дальнейшего повышения величины J_0, а значит и $W_к$, за счет повышения эмиссионной способности катода.

4. Потенциал внутри плазмы $V_п$ может быть ниже и выше потенциала анода; в частности, с повышением t он становится положительнее и вся характеристика перемещается вправо. Этот вывод делается при допущении постоянства в парах Cs — контактного потенциала зонда относительно анода.

Влияние давления паров Cs на параметры плазмы оказалось настолько интересным, что мы его исследовали несколько подробнее. На рис. 2 представлены полученные при этом зависимости величин $V_п$, n_e, T_e и J_0 от t при $T_к = 2050°$ К. Из рассмотрения рисунка создается впечатление, что существует два неодинаковых режима работы преобразователя ([1]), с заметно выраженной границей раздела, в нашем случае при $t \approx 145°$ С; здесь $d \approx 1\cdot10^{-2}$ мм и длина пробега электрона с энергией ≈ 1 в ([5]) $\lambda \approx 1$ мм, т. е. $\lambda \approx d$. В этих же условиях при учете порядка величины коэффициента ионизации Cs на ThC_2([4]) мы приходим к известному соотношению $J_p/J_{e0} \approx \sqrt{m/M}$. В случае же $t < 145°$ С, при $\lambda \gg d$ (рис. 1 *Б*) возможно получение прикатодной плазмы с большим J_0 чисто термоионизационного происхождения.

При $t > 145°$ и $\lambda \ll d$ (рис. 1 *А*) в случае $V_к > V_а$ (Cs) = 1,4 в появляется возможность возникновения прианодной плазмы комбинированного термо- и ударноионизационного происхождения (1), характеризуемой низким T_e и небольшим максимумом $V_п$, как в случае низковольтной дуги в парах Cs (6). При этом возможно даже понижение величины J_e вследствие перехода от свободного движения электронов к диффузионному (2). Более того, из этих же данных вытекает, что в режиме короткого замыкания наблюдается наличие при $\lambda \gg d$ прианодного, а при $\lambda \ll d$ прикатодного скачков потенциала, т. е. и его распределение оказывается существенно разным.

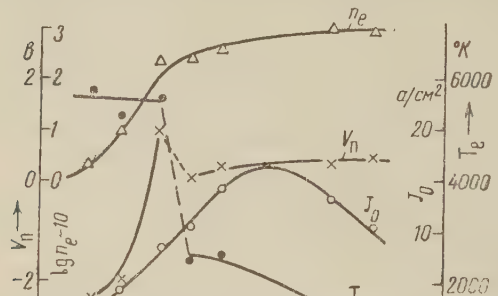


Рис. 2

Затем мы обнаруживаем, что при малом p (рис. 1*Б*) при переходе от режима короткого замыкания к режиму оптимальной выходной мощности $W_к$ и далее к $W'_к < W_к$ происходит изменение величины $V_п$ в положительную сторону примерно на величину выходного напряжения преобразователя V_R и V'_R. В связи с большим интересом этого результата для его уточнения была применена другая лампа аналогичной конструкции, внутрь которой был дополнительно введен второй зонд. С помощью двух зондов можно было определить одновременно характеристики плазмы в двух местах — посреди междуэлектродного объема и вблизи анода.

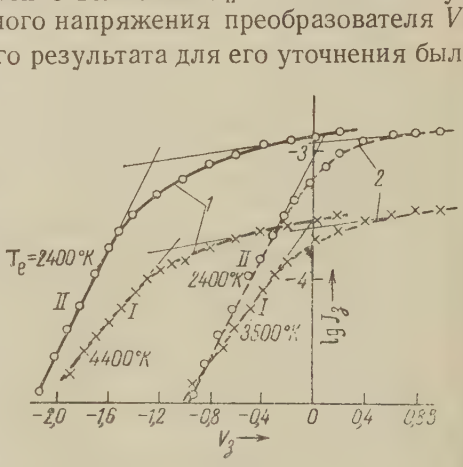


Рис. 3

Пример полученных характеристик приведен на рис. 3 для случая $t = 135°$, $T_к = 2100°$ К, $T_а = 670°$ К, $J_0 = 2{,}5$ а/см², $W_к = 3$ вт/см² и $V_R = 1{,}3$ в. Кривые *1* относятся к 1-му режиму, кривые *2* — ко второму; кривые *I* получены с прианодным зондом, *II* — с внутриобъемным. И здесь кривые для 2-го режима сдвинуты относительно кривых для 1-го режима параллельно вправо на величину $\Delta V_п$, приближенно равную величине V_R. Нам кажется, что этот факт непосредственно указывает на использование в рассматриваемом преобразователе энергии контактной разности потенциалов между электродами прибора. То обстоятельство, что при повышении давления паров Cs (рис. 1 *А*) эта тенденция делается количественно менее резко выраженной, не противоречит нашему выводу, так как появление максимума в распределении потенциала и перемещение скачка потенциала от анода к катоду несколько маскирует ее.

Исследование всех этих вопросов мы продолжаем.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступило
15 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Моргулис, Усп. физ. наук, **70**, 679 (1960); Л. Добрецов, ЖТФ, **30**, 365 (1960). [2] Б. Мойжес, Г. Пикус, Физ. тверд. тела, **2**, 756 (1960). [3] G. Grover, Nucleonics, № 7, 54 (1959); H. Lewis, J. Reitz, J. Appl. Phys., **30**, 1439 (1959). [4] Н. Моргулис, Ю. Корчевой, Атомн. энергия, **9**, 49 (1960). [5] R. Brode, Phys. Rev., **34**, 673 (1929). [6] Н. Моргулис, П. Марчук, Укр. физ. журн., **1**, 59 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ХИМИЯ

О. ВОЙТЕХ и академик Викт. И. СПИЦЫН

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА РАЗДЕЛЯЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ α-ОКСИИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Как было нами показано раньше ([1]), разделяющая способность некоторых одноосновных α-оксикислот при хроматографировании в большой степени зависит от их констант диссоциации. С повышением прочности протонной связи в кислоте увеличивается также прочность комплексной связи этих кислот с редкоземельными элементами и одновременно их разделяющая способность. Известно, что диэлектрическая постоянная среды сильно влияет на степень диссоциации кислот. Поэтому представляет интерес исследовать изменение устойчивости комплексов подобного характера в смешанных растворителях.

Были изучены свойства комплексов α-оксиизобутирата церия и иттрия в смесях диоксан — вода. Диоксан удобен для указанной цели, так как он смешивается с водой в любых отношениях и дает таким образом смеси с широким диапазоном диэлектрической постоянной. В работе применялась α-оксиизомасляная кислота, которая была синтезирована методом гидролиза ацетонциангидрина при помощи соляной кислоты. Она очищалась перекристаллизацией из бензола. Диоксан подвергался перегонке над металлическим натрием.

В нашем исследовании использовались индикаторные количества радиоактивных изотопов Y^{91}, Ce^{144}, Pm^{147}, Nd^{147} удовлетворительной радиохимической чистоты. В статических опытах был применен ионит марки КУ-2 с размерами зерен 0,25—0,50 мм в натриевой форме), а для хроматографического разделения — ионит KPS-200 в аммонийной форме. Проведенные опыты показали, что кривые зависимости коэффициентов распределения иттрия и церия между ионитом и раствором от концентрации адденда в растворах диоксан — вода похожи на кривые, полученные в водном растворе. Серии опытов были проделаны в растворах с содержанием диоксана 0 и 45% при температуре 20 ± 1° С. Постоянная ионная сила $\mu = 0{,}2$ поддерживалась при помощи перхлората натрия. Далее были измерены коэффициенты распределения иттрия и церия (φ) для концентрации адденда (α-оксиизобутирата) $\lg [A^-] = -2{,}04$, в зависимости от содержания диоксана в растворе. Полученные данные приведены в табл. 1. Как и следо-

Таблица 1

Коэффициенты распределения и константы устойчивости α-оксиизобутиратных комплексов иттрия и церия в водно-диоксановых растворах

Содержание диоксана в растворе, %	Иттрий		Церий		$\lg \frac{K_{YA^{++}}}{K_{CeA^{++}}}$	Содержание диоксана в растворе, %	Иттрий		Церий		$\lg \frac{K_{YA^{++}}}{K_{CeA^{++}}}$
	$\lg \varphi$	$\lg K_{YA^{++}}$	$\lg \varphi$	$\lg K_{CeA^{++}}$			$\lg \varphi$	$\lg K_{YA^{++}}$	$\lg \varphi$	$\lg K_{CeA^{++}}$	
0	2,59	3,15	3,65	2,43	0,72	30	1,19	4,00	2,78	3,03	0,97
5	2,35	3,30	3,56	2,55	0,75	40	0,59	4,34	2,42	3,25	1,09
10	2,15	3,43	3,43	2,62	0,81	50	—	—	2,06	3,47	–
20	1,63	3,74	3,14	2,80	0,94	60	—	—	1,79	3,63	—

вало ожидать, коэффициент разделения иттрия и церия (α) с понижением диэлектрической постоянной возрастает. На основании экспериментально найденного соотношения между φ и константами устойчивости комплексов MA^{++} ([2]) была сделана приблизительная оценка констант устойчивости комплексов α-оксиизобутирата церия и иттрия (YA^{++} и CeA^{++}; A — α-оксиизобутират), величины которых приведены также в табл. 1. Эрвинг и Россоти в работе ([3]) приводят уравнение, выражающее изменения кон-

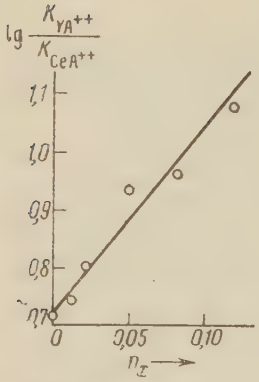


Рис. 1. Зависимость логарифма отношения констант устойчивости комплексов YA^{++} и CeA^{++} от молярной доли диоксана в растворе (n_x)

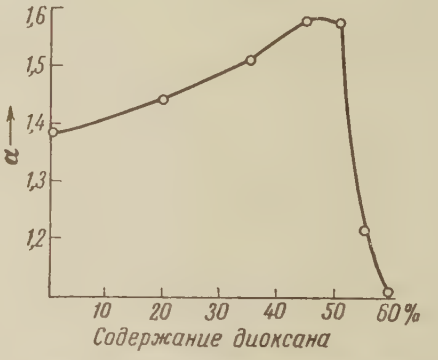


Рис. 2. Изменение коэффициента разделения прометия и неодима (α) в зависимости от содержания диоксана в элюанте

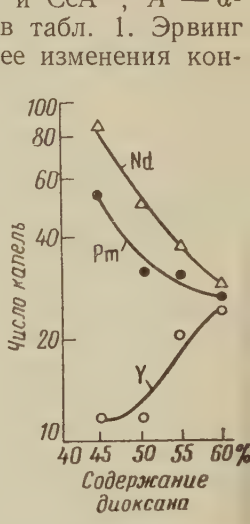


Рис. 3. Понижение максимумов пиков кривых элюирования для Y, Pm, Nd в зависимости от содержания диоксана в элюанте

станты устойчивости комплексов в зависимости от молярной доли (n_x) органического растворителя в растворе. Преобразуя это уравнение для случая комплексов двух сходных по свойствам металлов (например, Y и Ce) с одним и тем же аддендом, получаем уравнение следующего характера

$$\ln \frac{K_{YA^{++}}}{K_{CeA^{++}}} = A + \frac{n_x}{RT} B + \ln C, \qquad (1)$$

где левая часть уравнения — отношение устойчивости комплексов иттрия и церия в смешанном растворителе, A — такое же отношение для чистой воды, B — коэффициент, зависящий от изменения свободной энергии системы при переходе из водной в органическую фазу, C — отношение коэффициентов активности, которое для близких по свойствам металлов приблизительно равно 1. В случае, если коэффициент B линейно зависит от n_x, уравнение приобретает вид прямой, как это имеет место в нашем случае (рис. 1).

Из рис. 1, так же как из уравнения (1), вытекает, что примесь органического растворителя в существенной мере повышает коэффициент разделения пары редкоземельных элементов.

Для проверки указанной закономерности в условиях динамики нами была поставлена серия опытов по хроматографическому разделению иттрия, прометия и неодима. Разделение производилось на колонке длиной 100 мм, диаметром 2,5 мм, заполненной смолой KPS-200. Элюантом служил α-оксиизобутират аммония, нейтрализованный до pH ~ 5,5, с разным содержанием диоксана, подававшийся в колонку под небольшим внешним давлением. Капли элюата, вытекающие из колонки, собирались на непрерывно движущейся ленте, испарялись под инфракрасной лампой, после чего измерялась их активность. Была сделана серия опытов с разной концентрацией адденда в элюанте с содержанием диоксана в растворе 0—60%. С возраста

нием доли диоксана в растворе сильно изменяется поверхностное натяжение, а поэтому и объем капель, что учитывалось при сравнении экспериментальных данных.

Логарифмическая зависимость положений максимумов пиков кривых элюирования от концентрации адденда носит линейный характер. Как можно было ожидать по данным о коэффициентах разделения, полученным в статических условиях, с ростом доли диоксана повышается также степень разделения и в динамических условиях. Однако при сильном увеличении концентрации диоксана (выше 50%) наблюдается вновь понижение коэффициента разделения, как видно из рис. 2. Указанное явление, по-видимому, происходит за счет замедления движения ионов, обладающих большим размером гидратированной оболочки. Оно отражено также на рис. 3, где в полулогарифмическом масштабе приведены данные о положении максимумов кривых элюирования иттрия, прометия и неодима в зависимости от содержания диоксана в растворе. Концентрация α-оксиизобутирата аммония в элюанте в этом случае была равна 0,06 *М*. Точно объяснить наблюдаемые явления можно лишь после более подробного изучения динамических особенностей подобных систем.

В заключение можно сделать вывод, что с ростом доли органического растворителя с низкой диэлектрической постоянной, в данном случае диоксана, сильно увеличивается константа устойчивости комплексов α-оксиизобутирата иттрия и церия. Одновременно увеличивается и коэффициент разделения, в соответствии с линейным уравнением (1). Увеличение коэффициента разделения наблюдается и в условиях хроматографического разделения с максимумом при содержании 50% диоксана в элюанте.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
19 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Викт. И. Спицын, О. Войтех, ДАН, **133**, 613 (1960). [2] О. Войтех, Канд. диссертация, МГУ, 1960. [3] H. Irving, H. Rossoti, Acta Chem. Scand., **10**, 72 (1956)

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ХИМИЯ

Ю. П. ЕГОРОВ и Е. Д. ЛУБУЖ

О ПРИМЕНЕНИИ И.-К. СПЕКТРОВ В ОБЛАСТИ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ СН К ОПРЕДЕЛЕНИЮ СТРОЕНИЯ АЛКАНОВ, АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОАТОМЫ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 20 VII 1960)

В ряде исследований было показано ([1-6]), что по измерению интенсивности и.-к. спектров поглощения в области валентных колебаний С — Н (2800—3000 $см^{-1}$) можно с успехом определять число метильных и метиленовых групп в молекулах парафиновых углеводородов, составляя тем самым суждение о строении этих соединений. Однако для углеводородов, содержащих ароматическое кольцо или гетероатомы (кислород, сера, кремний, галоген) решение подобной задачи осложнялось воздействием со стороны этих атомов (групп) на интенсивность и положение полос, характерных для групп CH_2 и CH_3, расположенных в непосредственной близости от них ([7-10]). Располагая большим числом индивидуальных соединений, мы попытались определить границы и возможности этого метода в приложении как к алканам различной степени разветвления, так и к моно- и дифенилалканам, некоторым алкилтетралинам, алкилнафталинам, спиртам нормального строения, *н*-алкилбромидам, кетонам и кремнеуглеводородам *.

Как известно ([11]), в рассматриваемой области и.-к. спектра углеводородов наблюдается четыре полосы: 2875, 2960, 2856 и 2930 $см^{-1}$, из которых первые две относятся соответственно к симметричному и вырожденному колебаниям в группах CH_3, а вторые две — к симметричному и несимметричному колебаниям в группах CH_2. Полоса, отвечающая метинным группам, малоинтенсивна. На практике установлено, что наиболее точному измерению поддается интенсивность полос несимметричных колебаний (2930 и 2960 $см^{-1}$), имеющих большую интенсивность и, в сравнении с симметричными, более четкий контур.

Экспериментальная часть

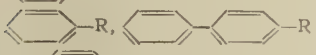
Для всех соединений были приготовлены растворы в CCl_4 в концентрациях, не превышающих 1—3 г/л, а затем сняты и.-к. спектры в области 2800—3060 $см^{-1}$ на спектрометре ИКС-12 с призмой LiF в кювете с постоянной толщиной слоя 1 мм. Кроме общей записи спектра полос 2930 и 2960 $см^{-1}$ проводилось измерение интенсивности в максимуме методом «по точкам» при ширине входной и выходной щели спектрометра в этой области около 6 $см^{-1}$ по спектру. Так как рассматриваемые полосы взаимно перекрывались, проводилось разложение этого сложного контура на составляющие. При разложении принималось, что контур обеих полос симметричен и может быть описан формулой Лоренца $\left(y = \frac{A}{x^2 + B}\right)$, где $4B = (\Delta\nu_{1/2})^2$ и $\Delta\nu_{1/2}$ — полуширина полосы $A = BD_{макс}$. Такое приближение с успехом исполь-

* Соединения синтезированы в Институте органической химии АН СССР, их синтез описан в работах ([12-17]).

зовалось и ранее ([18],[19]). Как оказалось (см. ниже), полуширина полосы 2960 $см^{-1}$ для большинства алканов составляла 20 $см^{-1}$, а для полосы 2930 $см^{-1}$ — 26 $см^{-1}$. Эта же полуширина полос наблюдалась у производных бензола, нафталина, нафтенов. Для спиртов, тетралинов и алкилгалогенидов она несколько возрастала. Постоянство полуширин полос и расстояния между данными полосами в спектрах соединений при $n_{CH_2} > 5$, вообще говоря, позволяют получить расчетную формулу, определяющую долю перекрывания одной полосы другою. В дальнейшем вычислялся коэффициент погашения (ε) по обычному соотношению: $\varepsilon = \frac{DM}{Cd}$ (M — мол. вес, C — концентрация в г/л, d — толщина слоя в см). Поправка к интенсивности, учитывающая конечную ширину щели прибора в условиях нашего эксперимента, составляла не более 5% и не учитывалась ([20]). По нашей оценке суммарная относительная ошибка в определении ε не превышала 6%. Результаты представлены в табл. 1, где для всех исследованных классов соединений приводятся: n_0 — число исследованных соединений данного класса, $\varepsilon_{ср}^{(1)}$ и $\varepsilon_{ср}^{(2)}$ — коэффициенты, характеризующие поглощение одной группы CH_2 и CH_3 соответственно ($\varepsilon_{ср} = \varepsilon/n$, где n — число соответствующих групп), $\Delta\nu_{1/2}$ — полуширина соответствующей полосы, A — коэффициент влияния (см. ниже).

Таблица 1

Характеристика инфракрасных полос антисимметричных CH-колебаний в группах CH_2 и CH_3

Типы соединений	n^0	CH_2				CH_3	
		$\varepsilon_{ср}^{1}$	$\Delta\nu_{1/2}$	A	Δn	$\varepsilon_{ср}^{(2)}$	$\Delta\nu_{1/2}$
н-Алканы	7	75	26	0	0	113	20
Метилзамещенные алканы	13	75	26	0	0	97	21
«Т-образные» алканы	10	55	26	100	1,33	132	20
	10	83	26	—40	—0,53	97	21
	17	63	26	60	0,8	100	20
	7	51	26	120	1,6	100	20
	5	51	32	120	1,6	98	20
R_3Si-R	10	53	28	110	1,46	120	19
α-$C_{10}H_7-R$	6	43	26	160	2,13	100	20
$HO-R$	13	43	30	160	2,13	110	20
$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R$	9	35	32	200	2,67	120	20
$Br-R$	11	31	32	220	2,94	110	20
$Cl-R$	3	21	30	270	3,6	110	20

Обсуждение результатов

Анализ экспериментального материала позволяет установить, что как для алканов нормального строения ([6]), так и для других типов соединений существует зависимость между числом групп CH_2 (n) и $\varepsilon_{ср}^{(1)}$, которая становится линейной начиная с некоторого n (см. рис. 1). (Для удобства изображения на рис. 1 приводятся лишь некоторые из кривых.) Прямолинейный участок каждой кривой можно описать формулой $\varepsilon = 75n - A$, где A — величина, характеризующая влияние групп X ($X = C_6H_5$, OH, R_3Si, Hal и др.) на смежные метиленовые группы алифатической цепочки R (см. табл. 1). Это влияние заместителя X на группы CH_2, как видно из рис. 1, проявляется в занижении интенсивности полос CH_2-групп, причем число CH_2-групп, на которые распространяется влияние X, зависит от природы X.

Наибольшее влияние по сравнению с алканами (X = CH_3, у которых $A=0$) оказывает галоид (A для Br 200, Cl 270). Так как $\varepsilon_{ср}^{(1)}$ зависит от n ($\varepsilon_{ср}^{(1)} = 75 - A/n$) для всех классов соединений, где $A \neq 0$, определять число CH_2-групп в молекуле следует по формуле $n = \varepsilon/75 + \Delta n$, где $\Delta n = A/75$, или графически. (В табл. 1 $\varepsilon_{ср}^{(1)}$ вычислено для $n = 5$.) Δn численно равно числу CH_2-групп, которое «пропадает» за счет влияния заместителя X на интенсивность ближайших к нему CH_2-групп. Влияние со стороны X сказывается и на интенсивности полос групп CH_3. Например, полоса группы CH_3 у ароматического кольца (в толуоле) имеет интенсивность 30 ед., в этилбензоле (β-положение к C_6H_5) 65 ед., а далее имеет величину, указанную в табл. 1. Почти аналогично изменяется интенсивность полосы CH_3 в кремнеорганических соединениях, например у $Si(CH_3)_4$ $\varepsilon = 175$ ед., т. е. $\varepsilon_{ср}^{(2)}$ на одну группу CH_3 равно около 44 ед., γ группы CH_3 в β-положении к Si $\varepsilon_{ср}^{(2)} = 70$ ед., в γ-положении — 110 ед. и т. д. В галоидалканах изменение интенсивности полос у α-, β-, γ-групп CH_3 еще резче. Однако во всех случаях $\varepsilon_{ср}^{(2)}$ для группы CH_3, расположенной в δ-положении, и дальше уже имеет постоянную величину, приведенную в табл. 1, поэтому при $n_{CH_2} > 3$ число метильных групп можно определять из аддитивной схемы.

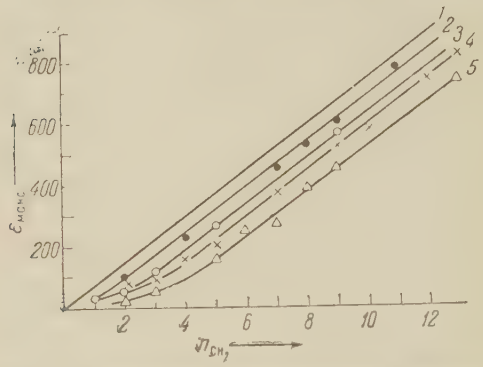


Рис. 1. Зависимость интенсивности полосы ~ 2930 $см^{-1}$ от числа групп CH_2 *1* — *н*-алканы, *2* — — R, *3* — $(CH_3)_3Si$ — R, *4* — HO — R, *5* — Br — R

Как видно из табл. 1, полуширины полос 2930 и 2960 $см^{-1}$ ($\Delta\nu_{1/2}$) для исследованных типов соединений изменяются мало, а так как имеет место линейная зависимость между интенсивностью в максимуме полосы и числом групп CH_2 и CH_3, то можно полагать, что и их интегральная интенсивность является линейной функцией числа групп.

Остановимся на некоторых деталях, обнаруженных при изучении спектров конкретных соединений. При повторном и тщательном изучении алканов (ср. [4]) удалось обнаружить, что метилзамещенные алканы (2-метил-, 3,5-диметил-, 2,4,6-триметилалканы и подобные им) по характеристикам интенсивности и.-к. полос очень мало отличаются от *н*-алканов (табл. 1), но алканы «Т-образного» строения (например, 4-пропилгептан, 5-бутилнонан) имеют коэффициент A, равный 100, что приводит к «потере» 1,33 группы CH_2 на каждое разветвление. У алканов с двумя четвертичными атомами углерода, расположенными рядом, наблюдается расщепление полосы групп CH_3 2960 $см^{-1}$, не всегда разрешаемое прибором. Благодаря этому видимый контур полосы достигает полуширины порядка 45 $см^{-1}$. Этот эффект проявляется иногда и у углеводородов с одним четвертичным атомом углерода, что приводит к некоторому занижению среднего коэффициента погашения для групп CH_3, но без заметного изменения $\varepsilon_{ср}^{(1)}$ для групп CH_2. У монозамещенных циклогексана наблюдается противоположный эффект — некоторое повышение $\varepsilon_{ср}^{(1)}CH_2$, этот эффект аддитивно распространяется на соединения с двумя и более циклогексильными радикалами (при четырех кольцах A равно 160). При определении строения соединений, содержащих несколько радикалов у ароматического кольца (но не в ортоположениях, где существенны стерические факторы), необходимо учитывать влияние кольца на каждый из радикалов R. Так, при сопоставлении данных табл. 1 видно, что A у дизамещенных алкилбензолов (то же и у дифенила) вдвое выше, чем у монозамещенных.

Изменение интенсивности полос CH-колебаний под влиянием заместителя X происходит одновременно со смещением полос (в сторону длинных волн при X = Hal, OH, в сторону коротких при X типа C_6H_5, R_3Si—). Поэтому в короткой углеродной цепочке (этил, пропил) не всегда удается однозначно отнести наблюдаемые полосы к группам CH_2 и CH_3. При наличии же в цепочке более четырех смежных метиленовых групп полосы 2960 и 2930 $см^{-1}$ уже проявляются отчетливо и их интенсивность определяется надежно. Это говорит в пользу применимости данного метода к определению строения углеводородов с длинными алифатическими цепочками.

В заключение интересно заметить, что величина коэффициента влияния A (табл. 1) качественно связана с электроотрицательностями групп X. Так, располагая коэффициент A в порядке убывания его величины, получим:

$$Cl > Br > H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}- > OH > \alpha = C_{10}H_7 > R_3Si > C_6H_5 > CH_3 > C_6H_{11},$$

что в основном согласуется с электроотрицательностью групп, согласно работам ряда исследователей ([21], [22]) и др.).

Интересно, что группа R_3Si электроотрицательнее, чем фенил, что согласуется с мнением некоторых авторов ([23], [24]).

В задачу работы не входит детальное обсуждение этого вопроса, но характер постепенного затухания влияния X по цепочке и связь его через A с электроотрицательностью радикала X говорят в пользу преобладания индукционного эффекта во взаимном влиянии радикала X и смежных метиленовых и метильных групп.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
12 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] S. H. Hastings, Anal. Chem., **24**, 612 (1952). [2] F. W. Rose, J. Res. Nat. Bur. Stand., **20**, 129 (1938). [3] S. A. Francis, J. Chem. Phys., **18**, 861 (1950). [4] Ю. П. Егоров, В. А. Шляпочников, А. Д. Петров, ЖАХ, № 5, 709 (1959). [5] Ю. П. Егоров, А. А. Петров, ЖАХ, № 11, 483 (1956). [6] R. N. Jones, Spectrochim. Acta, **9**, 235 (1957). [7] Ю. П. Егоров, И. А. Ромадан, В. А. Шляпочников, Н. И. Шуйкин, ЖФХ, **34**, 887 (1960). [8] B. Nolin, R. N. Jones, Canad. J. Chem., **34**, 1382 (1956). [9] D. L. Guertin, S. E. Wiberley, W. H. Bauer, J. Am. Chem. Oil Soc., **33**, 172 (1956). [10] A. Pozefsky, N. Coggeshell, Anal. Chem., **23**, 1611 (1951). [11] N. Sheppard, D. M. Simpson, Quart. Rev. Chem. Soc., **7**, 19 (1953). [12] А. Д. Петров, В. Л. Сущинский, Е. П. Захаров, Т. И. Рогожникова, ЖОХ, **27**, 467 (1957). [13] А. Д. Петров, О. М. Нефедов, Ф. И. Григорьев, ЖОХ, **27**, 1876 (1957). [14] А. Д. Петров, Г. И. Никишин, В. Д. Воробьев, ЖОХ, **28**, 1351 (1958). [15] А. Д. Петров, Е. П. Захаров, ЖОХ, **27**, 2990 (1957). [16] Е. П. Каплан, З. И. Козакова, А. Д. Петров, ЖОХ, **30**, 369 (1960). [17] А. А. Петров, Диссертация, 1958. [18] Е. П. Покровский, М. В. Волькенштейн, ДАН, **95**, 301 (1954). [19] D. A. Ramsay, J. Am. Chem. Soc., **74**, 72 (1952). [20] R. A. Russell, H. W. Thompson, Spectrochim. Acta, **9**, 133 (1957). [21] H. O. Pritchard, H. A. Skinner, Chem. Revs, **55**, 745 (1955). [22] M. S. Kharach, A. L. Flenner, J. Am. Chem. Soc., **54**, 674 (1932); F. C. Whitmore, H. I. Bernstein, Ibid., **60**, 2626 (1938); F. C. Whitmore, L. H. Sommer, Ibid., **68**, 481 (1946). [23] J. L. Speier, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2930 (1953). [24] J. Chatt, A. A. Williams, J. Chem. Soc., **1954**, 4403.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ХИМИЯ

Д. С. ЖУК, В. А. КЕППЕН и Н. А. ПОКАТИЛО

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЦИКЛОГЕКСЕНА С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 21 VII 1960)

Нитрование циклогексена и механизм этой реакции были исследованы в ряде работ ([1-6,8-10]). В качестве нитрующих агентов в этих работах были использованы окислы азота или разбавленная азотная кислота. Реакция изучалась в жидкой фазе.

В настоящей работе было исследовано взаимодействие циклогексена с высококонцентрированной (от 98,5 до 99,7% в разных опытах) азотной кислотой в паровой фазе при соотношении между кислотой и углеводородом, рассчитанном на полное окисление (сгорание) углеводорода (5,2 : 1 по весу). Реакция проводилась при атмосферном давлении в кварцевой трубке диаметром 20 мм при 100° и времени контакта 6,5 сек. Отдельные опыты проводились при времени контакта 1,63 сек. Было установлено, что в результате реакции образуется сложная смесь продуктов, содержащих в различном сочетании нитро-, нитрозо-, нитратную, гидроксильную, карбонильную и карбоксильную группы. Не исключено, что в соответствии с данными Бальдока, Леви и Скейфа ([5]) образуется также соединение, содержащее нитритную группу — нитронитрит циклогексена. Последний при обработке может гидролизоваться, образуя нитроциклогексанол. Были выделены и идентифицированы следующие продукты реакции: псевдонитрозит циклогексена, нитроциклогексанон, 1-нитроциклогексен, кетоциклогексилнитрат, нитроциклогексилнитрат, динитроциклогексан, 1,2-циклогександион, соединение с эмпирической формулой $C_6H_{10}O_2$, 2-нитроциклогексанол, мононитрат 1,2-циклогександиола, адипиновая кислота, щавелевая кислота, янтарная кислота.

Установлено, что в тех случаях, когда для выделенных соединений возможно проявление цис-транс-изомерии, как правило, образуется смесь изомеров с преобладанием транс-формы.

Таким образом, исследование показало, что в условиях проведенных опытов взаимодействие циклогексена с концентрированной азотной кислотой представляет собой сложную реакцию, в которой процессы окисления играют существенную роль.

Проведенное исследование представляет, в частности, интерес для понимания процесса самовоспламенения циклогексена с конц. азотной кислотой. Накопление нитратов (и возможно нитритов) в предпламенный период играет, по-видимому, существенную роль в указанном процессе самовоспламенения. Это предположение подтверждают результаты сопоставления температуры самовоспламенения циклогексена с азотной кислотой и выделенных продуктов реакции, а также сокращение так называемого «термического периода задержки самовоспламенения» циклогексена с азотной кислотой в случае предварительного добавления к углеводороду образующихся при этой реакции нитратов *. Более обоснованное суждение о химизме взаимодействия и самовоспламенения циклогексена с азотной кислотой

* Результаты этих исследований будут опубликованы.

сможет быть сделано после завершения работ по исследованию кинетики накопления в предпламенный период промежуточных (в первую очередь нестойких) продуктов этой реакции.

Экспериментальная часть

Исследование проводилось в специально сконструированном приборе. Жидкие компоненты реакции: азотная кислота (перегнанная, с содержанием окислов азота 0,28—0,3%) и циклогексен (т. кип. 83°, d_4^{20} 0,8107, n_D^{20} 1,4470)— поступали под давлением из сосудов через капилляры в испарители. Необходимое соотношение между ними поддерживалось подбором перепада давления на капиллярах. Из испарителей пары азотной кислоты и циклогексена через змеевики, выдерживаемые при 100°, поступали в смеситель и далее в реакционную трубку, длина которой обеспечивала заданное время контакта. Продукты реакции конденсировались в четырех последовательно соединенных ловушках, охлаждаемых жидким азотом. Реакционная масса обрабатывалась ледяной водой, осевший на дно маслообразный продукт темно-зеленого цвета отделялся от водного слоя, промывался несколько раз охлажденной водой и растворялся в эфире. В случае образования при реакции псевдонитрозита циклогексена из эфирного раствора выпадают кристаллы. После отделения кристаллов эфирный раствор был нейтрализован 10% раствором бикарбоната натрия, затем промыт водой и высушен сернокислым магнием. Эфир отгонялся, и сухое масло дистиллировалось в вакууме на узкие фракции. От водного слоя было отобрано небольшое количество раствора для выделения двухосновных кислот. Остальная часть водного слоя была нейтрализована при охлаждении сухим бикарбонатом натрия и многократно экстрагирована эфиром. Экстрагированные продукты разогнаны на узкие фракции в вакууме. Водный слой после отделения нейтральных продуктов подкислялся для извлечения кислот.

Псевдонитрозит циклогексена выпадает из эфирного раствора масляного продукта реакции (см. выше). Выделен в опытах со временем контакта 1,63 сек. (48 г на 830 г исходного циклогексена). После трехкратной перекристаллизации из этилацетата — кристаллы с т. пл. 145—145,5°. Смешанная проба с синтезированным псевдонитрозитом циклогексена плавится при 146°.

Нитроциклогексанон * выделен из фракции масляного слоя с т. кип. 54—60° при <1 мм (после отделения кристаллов, выпавших ранее) в виде хлопьевидного осадка (0,09 г), расплывающегося на воздухе в тягучую массу темно-коричневого цвета. Осадок выпал при охлаждении до —20° эфирного раствора фракции. Идентифицирован получением фенилгидразона, который после трехкратной кристаллизации из спирта плавится при 125,5—128,5°,

	Найдено %:	C 61,86;	61,80;	H 6,64:	6,66;	N 18,72; 18,77
$C_{12}H_{15}N_3O_2$.	Вычислено %:	C 61,8;		H 6,43;		N 18,02

также по и.-к. спектру фенилгидразона при сопоставлении с литературными данными (7).

1-Нитроциклогексен идентифицирован во фракции масляного слоя с т. кип. 60—64° при <1 мм (9 г): n_D^{20} 1,5055; d_4^{20} 1,1354; MR_D 33,2 вычислено 32,86); обесцвечивает бром в растворе четыреххлористого углерода.

	Найдено %:	C 56,59;	56,63;	H 7,04;	7,08;	N 11,0; 10,88
$C_6H_9O_2N$.	Вычислено %:	C 56,7;		H 7,1;		N 11,02

Наличие 1-нитроциклогексена по данным и.-к. спектрального анализа установлено также и в других фракциях масляного слоя (11,62 г): а) во

* Здесь и далее приведены результаты исследования реакции при времени контакта 1,5 сек. Всего было израсходовано азотной кислоты 3192 г, циклогексена 614 г.

фракциях с т. кип. 74—76° и 80—82° при 1 мм (в преобладающем количестве наряду с кетоциклогексилнитратом и нитроциклогексанолом); б) во фракциях с т. кип. 87—90°, 90—94° и 95—96° при <1 мм (в смеси с кетоциклогексилнитратом, причем количество последнего увеличивается с повышением температуры кипения фракции).

Кетоциклогексилнитрат выделен в виде кристаллов из фракции масляного слоя с т. кип. 97—99° при 1 мм (18,36 г) при ее охлаждении сухим льдом. Перекристаллизован из петролейного эфира. Т. пл. 31,5—32,2°.

Найдено %:	C 45,69;	45,79;	H 5,68;	5,69;	N 8,91;	8,86
$C_6H_9NO_4$. Вычислено %:	C 45,28;		H 5,66;		N 8,88	

2,4-Динитрофенилгидразон кетоциклогексилнитрата плавится при 118—119°.

Найдено %:	C 43,12;	43,10;	H 3,95;	4,19;	N 21,99;	21,54
$C_{12}H_{13}O_7N_5$. Вычислено %:	C 42,5;		H 3,83;		N 20,6	

По данным и.-к. спектрального анализа кетоциклогексилнитрат содержится также во фракциях, кипящих при более высокой температуре (до фракции с т. кип. 107—110° при 1 мм — 22,6 г).

Нитроциклогексилнитрат — фракция масляного слоя с т. кип. 123—125° при 1 мм (1,72 г), n_D^{20} 1,4932; d_4^{20} 1,3342; MR_D 41,39 (вычислено 41,46); мол. вес 182 (вычислено 190).

Найдено %:	C 37,77;	37,80;	H 5,37;	5,14;	N 14,68;	14,44
$C_6H_{10}N_2O_5$. Вычислено %:	C 37,9;		H 5,26;		N 14,73	

Идентифицирован также по и.-к спектру поглощения при сопоставлении со спектром синтезированного продукта и с литературными данными ([7]). Фракции с точкой кип. от 112 до 122° при 1 мм (18 г) по данным и.-к. спектрального анализа содержат в значительных количествах нитроциклогексилнитрат, а также небольшое количество кетоциклогексилнитрата.

Динитроциклогексан — фракция масляного слоя с т. кип. 110—115° при <1 мм (2,53 г), n_D^{20} 1,4929; d_4^{20} 1,3260; MR_D 38,12 (вычислено 38,45).

Найдено %:	C 40,94;	40,95;	H 5,48;	5,41;	N 15,9;	16,1
$C_6H_{10}N_2O_4$. Вычислено %:	C 41,4;		H 5,7;		N 16,0	

1,2-Циклогександион был выделен при проведении реакции в условиях, несколько отличных от описанных выше. В частности, пары азотной кислоты и циклогексена поступали в смеситель при 90°, причем в конце реакции расход циклогексена был увеличен. Фракция масляного слоя с т. кип. 53—54° при <1 мм, n_D^{20} 1,5065; d_4^{20} 1,1305.

Найдено %:	C 64,23;	64,28;	H 7,11;	7,13		
$C_6H_8O_2$. Вычислено %:	C 64,28;		H 7,14			

Фенилгидразон полученного дикетона после перекристаллизации из спирта плавится при 149,5—150,5°. Смешанная проба с фенилгидразоном 1,2-циклогександиона заведомого строения плавилась при 150—151°.

Найдено %:	C 74,10;	73,93;	H 6,88;	6,74;	N 18,31;	18,46
$C_{18}H_{20}N_4$. Вычислено %:	C 74,00;		H 6,85;		N 19,15	

Продукт с эмпирической формулой $C_6H_{10}O_2$ выпадает в виде белых кристаллов (3,03 г) из фракции водного слоя с т. кип. 50—90° и 46—48° при 1 мм при охлаждении их до $0 \div +5°$. После перекристаллизации из этилацетата плавится при 136—137°.

Найдено %:	C 62,76;	62,65;	H 9,04;	8,9		

При обработке продукта 1 *N* водным раствором NaOH в течение 26 час. при комнатной температуре была выделена (при подкислении) адипиновая кислота. Строение указанного соединения в настоящее время устанавливается.

2-Нитроциклогексанол выделен в виде кристаллов из фракции водного слоя с т. кип. 88—90° при <1 мм (4,75 г) при охлаждении ее до 0÷+5°, перекристаллизован из лигроина, т. пл. 46—47,2°. Температура плавления смешанной пробы с синтетическим 2-нитроциклогексанолом 46,5—47,5°. Производное с 3,5-динитробензоилхлоридом плавилось при 145—146°. Депрессии температуры плавления смешанных проб с производным синтезированного 2-нитроциклогексанола не обнаружено

$C_{12}H_{13}N_3O_8$. Найдено %: N 12,32; 12,48
Вычислено %: N 12,39

По данным и.-к. спектрального анализа 2-нитроциклогексанол находится в смеси с мононитратом 1,2-циклогександиола также во фракциях с т. кип. до 97° при <1 мм (всего 7,44 г).

Мононитрат 1,2-циклогександиола идентифицирован по и.-к. спектру поглощения во фракциях водного слоя с т. кип. 88—90° и 91—94° при <1 мм при сопоставлении со спектром синтетического мононитрата 1,2-циклогександиола и данными, приведенными Брауном (7).

Адипиновая кислота выделена из эфирной вытяжки, полученной при экстракции подкисленного водного слоя. После трехкратной возгонки плавилась при 150—150,8°. Т. пл. смешанной пробы с чистой адипиновой кислотой 150—150,7°.

Щавелевая кислота выделена из смеси двухосновных кислот, полученных в остатке после выпаривания пробы водного слоя (см. выше). Сухой остаток растворялся в воде. Добавлением насыщенного раствора хлористого кальция кислота была осаждена в виде кальциевой соли. Выпавшая соль промыта несколько раз горячей водой и разложена 30% HCl. Многократной экстракцией эфиром щавелевая кислота была извлечена из водного раствора. После трехкратной возгонки кислота плавилась при 186°. Т. пл. смешанной пробы с чистой щавелевой кислотой 186—187°.

$C_2H_4O_{2n}$. Найдено %: C 26,61; 26,73; H 2,22; 2,23
Вычислено %: C 26,67; H 2,23

Янтарная кислота обнаружена качественно в смеси двухосновных кислот по интенсивной желто-зеленой флуоресценции (образование сукцинилфлуоресцеина).

Авторы приносят благодарность Н. А. Чумаевскому за выполнение и.-к. спектрального анализа исследованных соединений.

Институт нефтехимического синтеза
Академии наук СССР

Поступило
12 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. Wieland, E. Blümlich, Liebigs Ann. Chem., **424**, 78 (1921). [2] A. Schaarschmidt, H. Hofmeier, Ber., **58**, 1053 (1925). [3] A. Michael, G. H. Carlson, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1269 (1935). [4] G. F. Bloomfield, G. A. Jeffrey, J. Chem. Soc., **1944**, 120. [5] H. Baldock, N. Levy, Ch. Scaife, J. Chem. Soc., **1949**, 2627. [6] А. В. Топчиев, Е. Л. Фанталова, ДАН, **88**, № 1, 83 (1953). [7] J. E. Brown, J. Am. Chem. Soc., **77**, 6341 (1955). [8] J. Brand, I. Stevens, Chem. and Ind., № 21, 469 (1956). [9] T. E. Stevens, W. D. Emmons, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6008 (1957). [10] J. C. D. Brand, I. D. R. Stevens, J. Chem. Soc., **1958**, № 2, 629.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ХИМИЯ

Л. Н. КОМИССАРОВА, Л. И. ЮРАНОВА и В. Е. ПЛЮЩЕВ

О СИНТЕЗЕ И ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ДИГИДРАТОВ ОКСИНИТРАТОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

(Представлено академиком В. И. Спицыным 24 VI 1960)

Нитраты циркония и гафния приобретают все большее значение в технологии этих элементов, особенно, в связи с развитием экстракционных методов разделения. Однако о составе и свойствах нитратов циркония в литературе имеются весьма недостаточные и противоречивые данные; нитраты гафния вообще не описаны.

Оксинитраты циркония обычно получаются при выпаривании азотнокислых растворов ([1–6]). В зависимости от температуры испарения могут образовываться соединения различного состава ([3–5, 7, 8]): $3ZrO_2 \cdot 2N_2O_5$, $ZrO_2 \cdot N_2O_5$, $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $ZrO(NO_3)_2 \cdot 3^1/_2H_2O$, $ZrO(OH)NO_3$, $ZrO(OH)NO_3 \cdot 2H_2O$. Указанные оксинитраты, по мнению многих авторов ([9]) являются продуктами определенных стадий гидролиза нормального нитрата циркония. В зависимости от условий опыта (концентрации азотной кислоты и циркония и температуры выпаривания) можно получить оксинитраты циркония и гафния различного состава. Дигидрат цирконилнитрата $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ — белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде — образуется при выдерживании азотнокислого раствора гидроокиси циркония над концентрированной H_2SO_4 ([6]) или в процессе его выпаривания при 65° ([5]). Повышение температуры до 100° приводит к образованию стекловидной массы, состав которой отвечает формуле $ZrO(OH)NO_3$. В процессе термического разложения $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ также наблюдается образование оксинитратов различного состава ([6]): $3ZrO(NO_3)_2 \cdot ZrO_2 \cdot 7H_2O$ (110°), $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2ZrO_2 \cdot 4H_2O$ (150°), $ZrO(NO_3)_2 \cdot 7ZrO_2 \cdot 5H_2O$ (215°), $ZrO(NO_3)_2 \cdot 10ZrO_2 \cdot 4H_2O$ (250°) и только выше 250° образуется ZrO_2. Оксинитраты циркония, в которых соотношение $Zr : HNO_3$ менее 1 : 2, плохо растворяются в воде, причем их водные растворы сильно опалесцируют. Следует отметить, что проще всего получается дигидрат нитрата цирконила. Однако большинство методик его получения трудно воспроизводятся; обычно состав препарата отвечает приблизительно формуле $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, но содержит иногда в значительных количествах другие основные нитраты, плохо растворимые в воде. Поэтому представляет интерес изыскание воспроизводимых способов синтеза индивидуальных нитратов циркония и гафния и изучение их свойств. В настоящем сообщении приведены результаты исследования в области синтеза дигидратов оксинитратов циркония и гафния и данные по их термической устойчивости.

В процессе медленного упаривания растворов свежеосажденных гидроокисей в концентрированной HNO_3 при различных температурах, не превышающих 100°, и переменном количестве HNO_3 не удалось получить индивидуального соединения. Вероятно, это объясняется тем, что свежеосажденные гидроокиси содержат весьма большое и переменное количество воды, влияющее на степень гидролиза нитрата. Поэтому получаются смеси различных основных нитратов циркония или гафния. Гидроокиси циркония и гафния, высушенные на воздухе до постоянного веса, также оказались непригодными для синтеза, так как при высушивании резко снижается их растворимость в азотной кислоте любой концентрации.

Чтобы избежать возникших затруднений, для синтеза была использована восьмиводная хлорокись циркония (гафния), которая содержит анион летучей кислоты и строго определенное количество кристаллизационной воды. Исходные соединения циркония и гафния были спектрально чистыми и содержали только 0,03% Hf и 2% Zr, соответственно. Определенная навеска соли обрабатывалась различным количеством 100% HNO_3; весовое соотношение $MeO_2 : HNO_3$ менялось от 1 : 3 до 1 : 6. Через

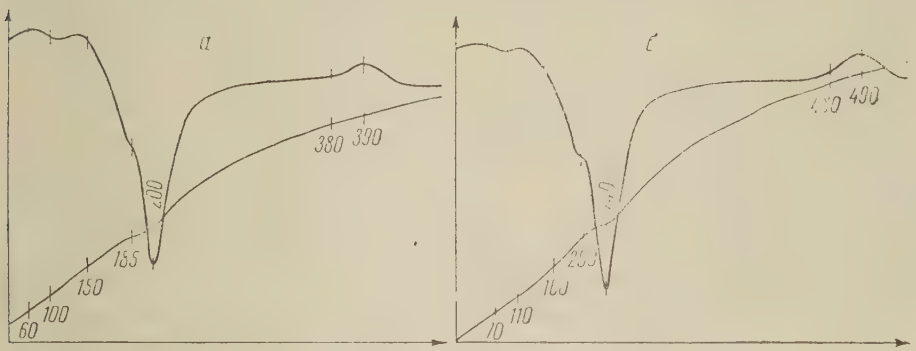


Рис. 1. Термограммы $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (*а*) и $HfO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (*б*). Средняя скорость нагревания 8—10°/мин

азотнокислые растворы продувался воздух до исчезновения желтого окрашивания, затем они выпаривались досуха на водяной бане при 60° и постоянном перемешивании. Все полученные таким образом препараты хорошо растворялись в воде и по данным химического анализа имели постоянный состав. При многократном повторении опытов результаты полностью воспроизводились. Оптимальным соотношением $MeO_2 : HNO_3$ можно считать 1 : 4,5. В этом случае содержание хлора в конечном продукте не превышает 0,006%.

В полученных соединениях определялось содержание ZrO_2 и HfO_2 весовым методом и N_2O_5 по методу Деварда. Количество воды рассчитывалось по разности веса полученного после прокаливания вещества при 900° до постоянного веса. Ниже приводятся результаты анализов, являющихся средними из 3—4 опытов:

	ZrO_2, %	HfO_2, %	N_2O_5, %	H_2O, %	$MeO_2 : N_2O_5 : H_2O$
Водный оксинитрат циркония	46,24	—	39,96	13,80	1 : 0,99 : 2,02
Водный оксинитрат гафния	—	58,98	30,37	10,65	1 : 1,02 : 2,10

В соответствии с данными анализа синтезированным соединениям следует приписать формулы: $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и $HfO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.

Дигидраты оксинитратов циркония и гафния представляют собой белые кристаллические вещества. По данным оптического анализа их кристаллы анизотропны. Однако величины показателей преломления близки между собой, поэтому нам удалось определить лишь их средние значения. Измерения проводились иммерсионным методом при 22°. Полученные величины $n_{ср}$ отличаются незначительно и равны 1,592±0,001 для $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и 1,558±0,001 для $HfO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Различие в значениях плотностей также невелико: 2,267 и 3,144, соответственно для $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и $HfO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (определение плотностей проводилось пикнометрически при 20±0,1°).

Превращения оксинитратов циркония и гафния, протекающие при нагревании на воздухе, изучались несколькими методами.

Опыты по определению состава остатков, полученных путем прокаливания соединений до постоянного веса, проводились следующим образом. Навеска солей (0,1—0,5 г) помещалась в сушильный шкаф (40—200°) или муфельную печь (250—500°), нагретые до заданной температуры Откло-

нения в температурном режиме составляли ±2°, ±10°, соответственно. Остатки взвешивались и анализировались на содержание MeO_2 и N_2O_5. Результаты исследования в интервале 40—500° представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Результаты нагревания $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и $HfO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ на воздухе до постоянного веса

Т-ра, °С	$ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$			$HfO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$		
	убыль веса, %	соотношение $ZrO_2:N_2O_5:H_2O$	остаток	убыль веса, %	соотношение $HfO_2:N_2O_5:H_2O$	остаток
40	1,24	1:0,99:1,83	Кристаллический	0,64	1:0,99:2,00	Кристаллический
60	1,38	1:0,95:2,20		1,31	1:0,97:1,62	
80	1,66	1:0,93:2,30		2,00	1:0,97:1,65	
100	2,46	1:0,92:2,30		4,99	1:0,06:1,00	Кристаллический
120	4,39	1:0,89:2,37		5,31	1:1,05:1,00	
140	36,88	1:0,30:0,90	Рентгеноаморфный	23,76	1:0,45:1,3	Кристаллический
160	43,33	1:0,19:0,55		31,40	1:0,28:0,48	Рентгеноаморфный
180	45,15	1:0,18:0,26		33,65	1:0,18:0,56	
200	48,17	1:0,15:0,17		35,08	1:0,14:0,48	
250	52,58	1:0,02:0,20	Рентгеноаморфный	39,20	1:0,05:0,21	Рентгеноаморфный
300	53,16	1:0,01:0,08		39,50	1:0,01:0,40	
400	53,51*	—	Моноклинная ZrO_2	40,20*	—	Моноклинная HfO_2
500	54,37	—		40,70	—	

* В остатках, полученных после прокаливания $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и $HfO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ при 400°, содержатся следы N_2O_5 и небольшое количество H_2O (0,4 — 1,0 вес. %).

Таблица 2

Результаты анализа остатков $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и $HfO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, полученных в процессе нагревания до заданной температуры со скоростью 8—10 °/мин.

Соединение	Т-ра, °С	Содержание, вес. %				Соотношение $MeO_2:N_2O_5:H_2O$
		ZrO_2	HfO_2	N_2O_5	H_2O	
$ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	100	46,23	—	39,07	14,70	1:0,96:2,17
	180	70,46	—	25,04	4,50	1:0,40:0,44
	200	82,08	—	14,82	3,10	1:0,21:0,26
$HfO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	110	—	61,66	32,83	5,51	1:1,03:1,00
	200	—	77,82	19,76	6,39	1:0,50:0,63
	240	—	86,96	10,75	2,29	1:0,24:0,31

Полученные равновесные данные показывают, что соединения циркония и гафния несколько различаются по устойчивости и по характеру разложения их при нагревании. Обезвоживание дигидрата оксинитрата циркония начинается уже при 40°. В интервале температур 40—120° происходит частичное разложение соединения, протекающее медленно без изменения кристаллической структуры. Некоторое увеличение процентного содержания воды в остатке объясняется, по всей вероятности, несколько большей скоростью удаления N_2O_5 и высоким молекулярным весом N_2O_5 сравнительно с H_2O. В интервале температур 120—200° процесс разложения дигидрата оксинитрата циркония протекает быстро и сопровождается разрушением кристаллической решетки. При температурах 250—400° происходит удаление оставшихся небольших количеств N_2O_5 (10 вес.%) и H_2O (1,5 вес.%) и образование моноклинной ZrO_2.

Соединение гафния обладает большей термической устойчивостью; его разложение также протекает по стадиям, которые выражены более четко. В интервале температур 60—80° происходит удаление 0,5 молекулы воды; при 100—120° устойчив моногидрат оксинитрата гафния, рентгенограмма которого несколько отличается от рентгенограммы дигидрата; выше 140° скорость разложения резко возрастает и протекает разрушение кристаллической структуры вещества; при температурах 250—300° происходит удаление остатков N_2O_5 и H_2O; выше 400° образуется моноклинная HfO_2.

На кривых нагревания соединений, снятых с помощью пирометра Курнакова, ясно видны 3 эндотермических и один экзотермический эффекты. Различие в термической устойчивости оксинитратов циркония и гафния

наиболее отчетливо проявляется в области низких температур. Первый эффект на термограмме $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (60—100°) связан с частичным разложением соединения; аналогичный эффект (70—110°) для $HfO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ характеризует лишь удаление первой молекулы воды, что подтверждается химическим анализом остатков соединений (табл. 2). Второй эффект, выраженный более четко для $HfO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, охватывает интервал температур 150—180° и 160—200°, соответственно, для циркония и гафния и связан с дальнейшим обезвоживанием и разложением соединений; по данным химического анализа в этой области образуется неустойчивый оксинитрат гафния с отношением $HfO_2 : N_2O_5 = 2 : 1$. Существование аналогичного соединения циркония при данных условиях менее вероятно. Последний эндотермический эффект характеризует полное разложение соединений циркония и гафния, которое протекает в интервале температур 186—200° и 210—240°, соответственно. Экзотермические эффекты обусловлены кристаллизацией моноклинных окисей циркония и гафния.

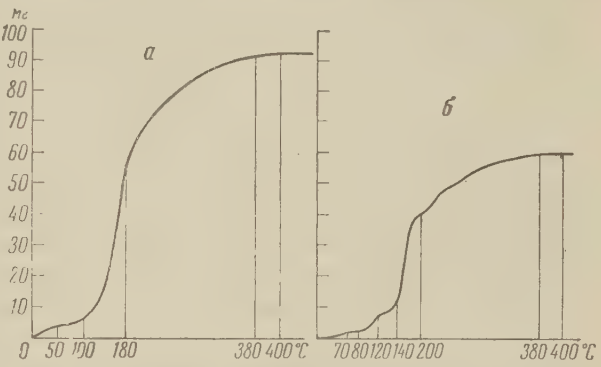


Рис. 2. Кривые изменения веса при нагревании $ZrO(NO_3) \cdot 2H_2O$ (*а*) и $HfO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (*б*). Средняя скорость нагревания 5—7°/мин.

Результаты гравиметрического метода анализа полностью подтверждают полученные данные (рис. 2). Так, в случае соединения циркония изменение веса образца при нагревании выражается кривой, на которой не отмечается существование устойчивых промежуточных соединений. Уменьшение веса препарата происходит выше 40°; в интервале 100—190° наблюдается наибольшая скорость разложения. Процесс завершается при 400° образованием ZrO_2, в этом случае потеря веса равна 54,1%. Разложение дигидрата оксинитрата гафния по данным гравиметрического анализа протекает по стадиям. В интервале температур 80—120° удаляется 1 мол. H_2O, в области 200° наблюдается образование дигафнилнитрата и, наконец, при 380—400° происходит полное разложение соединения.

Таким образом, результаты термического исследования, подтвержденные рентгенофазовым и химическим анализами, позволяют заключить, что дигидраты оксинитратов циркония и гафния являются термически нестойкими соединениями и полностью разлагаются при 400°. Разложение соединений гафния протекает по стадиям и сопровождается образованием моногидрата и неустойчивого оксинитрата с отношением окислов $HfO_2 : N_2O_5 = 2 : 1$. При нагревании $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ моногидрат не образуется, существование промежуточного соединения выражено менее четко.

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] L. N. Vauquelin, Ann. Chim. Phys. (1), **22**, 179 (1797). [2] J. J. Berzelius, Pogg. Ann., **4**, 117 (1825). [3] R. Hermann, J. Prakt. Chem. (1), **37**, 75 (1844). [4] S. R. Paykull, Bull. Soc. Chim. (2), **20**, 65 (1873). [5] M. Weiball, Ber., **20**, 1394 (1887). [6] A. Rosenheim, P. Frank, Ber., **40**, 803 (1907). [7] J. W. Mellor, A comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, 1946, p. 161. [8] E. Chauvenet, L. Nicolle, C. R., **166**, 781, 821 (1918). [9] A. Müller, Zs. anorg. Chem., **52**, 316 (1907).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ХИМИЯ

В. К. КУСКОВ и Г. Ф. БЕБИХ

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ОКСИАРИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 19 VII 1960)

Оксиарилфосфиновые кислоты получают из аминоарилфосфиновых кислот через диазосоединения ([1]), гидролизом галоидарилфосфиновых кислот ([2]) и метоксиарилфосфиновых кислот ([3]). Все три метода основаны на замене одного из заместителей в ароматическом ядре арилфосфиновой кислоты на гидроксил и далеко не всегда применимы, поэтому число известных оксиарилфосфиновых кислот невелико. Лечер с сотр. ([4]) получили арилфосфиновые кислоты фосфорилированием углеводородов или алкилариловых эфиров пентасульфидом фосфора и последующим гидролизом полученных арилфосфиндисульфидов. Для фосфорилирования фенолов этот метод непригоден, так как они образуют с пентасульфидом фосфора арилтиофосфаты ([5]). В настоящей работе получили оксиарилфосфиновые кислоты фосфорилированием фенилового эфира кремневой или борной кислоты пентасульфидом фосфора с последующим гидролизом, по схеме:

$$Si(OC_6H_5)_4 + P_4S_{10} \rightarrow Si(OC_6H_4PS_2)_4 + 2H_2S;$$

$$Si(OC_6H_4PS_2)_4 + 15\,H_2O \rightarrow 4\,HOC_6H_4PO(OH)_2 + 8H_2S + H_2SiO_3.$$

Практически реакция фосфорилирования протекает не до конца, или же при гидролизе частично отщепляется фосфорная кислота и получается фенол, как это отмечалось и прежними исследователями ([6]). Нитрованием *п*-оксифенилфосфиновой кислоты получена пикриновая кислота; аналогично из *м*-крезилфосфиновой кислоты получен тринитрометакрезол.

Оксифенил- и окси-*м*-крезилфосфиновые кислоты легко образуют твердые продукты поликонденсации с формальдегидом. На основании этого и реакции нитрования очевидно, что из *м*-крезола мы получили 1-метил-3-оксибензол-6-фосфоновую кислоту. Оксиарилфосфиновые кислоты вступают в реакцию азосочетания с образованием азокрасителей.

Экспериментальная часть

Синтез оксифенилфосфиновой кислоты. В круглодонной колбе, с мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и термометром, к 500 г (1,2 г-моля) тетрафеноксисилана, полученного по ([7]), прибавлено 133,2 г (0,3 г моля) пентасульфида фосфора (технический с т. пл. 275—276°). Смесь нагревали при перемешивании 12 час. при 155—170° до прекращения выделения сероводорода. После охлаждения добавили постепенно 500 мл воды и снова нагревали 20 час. По окончании гидролиза (прекращение выделения сероводорода) отфильтровывали кремневую кислоту. Фенольный слой отделили, а водный раствор экстрагировали несколько раз эфиром, вытяжки объединили с фенольным слоем. Водный слой упаривали до $^1/_4$ объема, при охлаждении из него кристаллизовалась оксифенилфосфиновая кислота 53,5 г (25,6% от теории, считая на P_4S_{10}). Кислота после кристаллизации из 6 *N* HCl имеет т. пл. 173—173,5°.

	Найдено %:	C 41,27; 41,27;	H 4,11; 4,21;	P 17,89; 18,01
$C_6H_7O_4P$.	Вычислено %:	C 41,39;	H 4,05;	P 17,79

Из равномолекулярного количества трифенилбората аналогичным способом получено 20,8 г *n*-оксифенилфосфиновой кислоты (7,5% от теории). Соли щелочных металлов *n*-оксифенилфосфиновой кислоты хорошо а соли Ba, Ca, Pb плохо растворимы в воде.

Конденсация с формальдегидом. 5,1 г (0,3 г-моля) *n*-оксифенилфосфиновой кислоты, 5,3 г 32% формалина и 1,5 мл 25% водного раствора аммиака нагревали на бане 1,5 часа, после чего выпала смола. Ее промыли водой и сушили 3 часа при 150°. Получено 6,2 г твердой оранжевой смолы, которая содержит P, C, H, до 300° не изменяется, нерастворима в воде и обычных растворителях.

Синтез *о*-крезилфосфиновой кислоты. Аналогично предыдущему из 392 г (0,86 г-моля) тетра-*о*-крезилсиликата, полученного по [8], и 89 г (0,2 г-моля) пентасульфида фосфора получили 53 г оксикрезилфосфиновой кислоты. Кислота частично растворима в эфире и *о*-крезоле. Для ее извлечения эфирный раствор *о*-крезола экстрагировали несколько раз 3% раствором соды, щелочные вытяжки подкислили соляной кислотой, извлекли эфиром и по отгонке эфира получили еще 7,2 г *о*-крезилфосфиновой кислоты, всего 60,2 г (40% на P_4S_{10}). Очищали кристаллизацией из 6*N* HCl; т. пл. 160°.

	Найдено %:	C 44,33; 44,32;	H 5,47; 5,04;	P 15,28; 16,15
$C_7H_9O_4P$.	Вычислено %:	C 44,69	H 4,82;	P 16,46

о-Оксикрезилфосфиновая кислота хорошо растворима в воде, спирте, ацетоне, хуже в эфире. Нерастворима в бензоле, петролейном эфире; соли Li, Na, K хорошо растворимы в воде, соли Ca, Ba, Pb в воде растворяются плохо.

Синтез *п*-крезилфосфиновой кислоты. Реакцию проводили аналогично синтезу *о*-крезилфосфиновой кислоты. Выход 30 г 20%, считая на P_4S_{10}. Перекристаллизованная из 6*N* HCl; т. пл. 218°.

	Найдено %:	C 45,22; 45,15;	H 4,55; 4,51;	P 16,18; 16,19
$C_7H_9O_4P$.	Вычислено %:	C 44,69;	H 4,82;	P 16,46

Кислота хорошо растворима в воде, спирте, ацетоне, трудно растворима в эфире и нерастворима в бензоле; соли Li, Na, K хорошо растворимы, соли Ba, Pb нерастворимы в воде.

Синтез-*м*-крезилфосфиновой кислоты. Реакция проводилась аналогично предыдущему. Получено 11,5 г сиропообразной *м*-крезилфосфиновой кислоты, приблизительно 30%. При стоянии 20 дней в эксикаторе продукт окристаллизовался.

Синтез азокрасителя с *п*-диазонитробензолом. 1,5 г *м*-крезилфосфиновой кислоты растворили в 20 мл 2% едкого натра, добавили лед и сочетали с диазораствором из 1,4 г паранитроанилина. Сочетание протекало 6 час. Получено 1,75 г оранжевого красителя. Перекристаллизовали из спирта.

	Найдено %:	N 9,4; 9,45;	P 12,2; 12,32
$C_{13}H_{12}O_6N_3P$.	Вычислено: %;	N 12,5;	P 9,22

Конденсация с формальдегидом. Из 4 г *n*-крезилфосфиновой кислоты получили 6,3 г смолы аналогично синтезу из *n*-оксифенилфосфиновой кислоты.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] G. O. Doak, L. D. Freedman, J. Am. Chem. Soc., **74**, 753 (1952). [2] G. B. Arold, C. S. Hamilton, J. Am. Chem. Soc., **63**, 2637 (1946). [3] G. O. Doak, D. Freedman, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6307 (1953). [4] H. Z. Lecher, A. Greenwood, K. C. Whitehouse, T. H. Chao, J. Am. Chem. Soc., **78**, 18 (1956). [5] П. С. Пищемука, ЖРФХО, **44**, 1406 (1912). [6] G. M. Kosolapoff, V. L. Nell, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4901 (1953). [7] К. А. Андрианов, Кремнийорганические соединения, М., 1955. [8] J. Hertkorn, Ber., **18**, 1679 (1885).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ХИМИЯ

Б. М. МИХАЙЛОВ и В. А. ДОРОХОВ

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ БОРАНА И ФЕНИЛБОРАНА С ДИЭТИЛАМИНОМ И НЕКОТОРЫЕ ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 7 VII 1960)

При взаимодействии диметиламина и диборана Виберг и сотр. ([1]) получили диметиламин-боран, превращающийся при нагревании в бис-(диметиламино)-диборан. Эти же авторы при действии диэтиламина на диборан выделили бесцветное твердое вещество и приписали ему строение диэтиламинборана ([1]). Недавно Берг и Гуд синтезировали ряд комплексных соединений борана с циклическими вторичными аминами и превратили их в соответствующие аминобораны ([2]).

Исследуя реакцию между диэтиламином и дибораном в эфирной среде, мы нашли, что при этом образуется с выходом 90% диэтиламин-боран (I).

$$2\,(C_2H_5)_2\,NH + B_2H_6 \rightarrow 2\,(C_2H_5)_2\,NH\cdot BH_3$$
(I)

Вопреки данным Виберга и сотр. ([1]), I представляет собой не кристаллическое вещество, а перегоняющуюся в вакууме бесцветную жидкость, устойчивую при комнатной температуре к воде и спиртам.

Аналогично ведет себя по отношению к диэтиламину 1,2-дифенилдиборан гладко превращающийся в диэтиламин-фенилборан (II), значительно менее термически устойчивый, чем I.

$$2\,(C_2H_5)_2\,NH + (C_6H_5\,BH_2)_2 \rightarrow 2(C_2H_5)_2\,NH\cdot H_2BC_6H_5.$$
(II)

Определение молекулярного веса полученных соединений I и II криоскопическим методом указывает на то, что в бензольном растворе они ассоциированы. Вероятно, в жидком виде ассоциация этих соединений выражена в еще большей степени, на что указывает сравнительно высокая температура кипения диэтиламин-борана (I).

Диэтиламин-боран (I) при 130—150° гладко превращается с выделением водорода в бис-(диэтиламино)-диборан (III), представляющий собой кристаллическое вещество, возгоняющееся в вакууме

$$2\,(C_2H_5)_2NH\cdot BH_3 \rightarrow ((C_2H_5)_2\,NBH_2)_2 + 2H_2.$$
(I) (III)

III почти не реагирует при комнатной температуре с водой и спиртами, выше 60° реагирует с заметной скоростью.

Диэтиламин-фенилборан (II) при нагревании (90—150°) в вакууме превращается с выделением водорода в смесь дифенил-диэтиламино-бора (V) и диэтиламино-борана (VI):

$$2\,(C_2H_5)_2\,NH\cdot H_2BC_6H_5 \xrightarrow{-2H_2} (2C_6H_5B\langle{}^{H}_{N\,(C_2H_5)_2}) \rightarrow (C_6H_5)_2\,BN\,(C_2H_5)_2 + (C_2H_5)_2NBH_2.$$
(II) (IV) (V) (VI)

Диэтиламино-боран (VI) улавливался в ловушке, охлаждаемой до —70°, в виде подвижной жидкости, которая при повышении температуры с разогреванием димеризуется в кристаллический бис-(диэтиламино)-диборан (III).

На первой стадии пиролитического процесса, очевидно, образуется фенил-диэтиламино-боран (IV), который затем симметризуется в (V) и (VI). Реакция симметризации имеет обратимый характер, и в условиях удаления VI из сферы реакции равновесие IV $\rightleftarrows$ V + VI целиком смещается вправо.

Если пиролиз II проводить при атмосферном давлении, то получается наряду с дифенилдиэтиламино-бором (V) фракция, бурно реагирующая со спиртом с выделением водорода. Такая же фракция получается при нагревании V и VI. По анализу данная фракция представляет собой IV, вероятно, с примесью III, от которого не удается полностью освободиться перегонкой.

Интересно, что Берг и Бун исследовали диспропорционирование метил-диэтиламино-борана в диметил-(диэтиламино)-бор и диметиламино-боран и нашли, что процесс имеет равновесный характер ([3]).

Бис-(диэтиламино)-диборан реагирует при 100° с *н*-бутилмеркаптаном с образованием *н*-бутилмеркапто-(диэтиламино)-борана, представляющего собой новый тип замещенного борана.

$$((C_2H_5)_2N{\bullet}BH_2)_2 + [2n\text{-}C_4H_9SH \rightarrow [2[(C_2H_5)_2NB\langle^{SC_4H_9\text{-}n}_{H}] + 2H_2$$

(VIIa)

Алкилмеркапто-(диэтиламино)-бораны (VII) можно получить с выходом 85% непосредственно действием меркаптанов на диэтиламино-боран при 100°.

$$(C_2H_5)_2NH{\bullet}BH_3 + RSH \rightarrow (C_2H_5)_2NB\langle^{SR}_{H} + 2H_2$$

(VII)

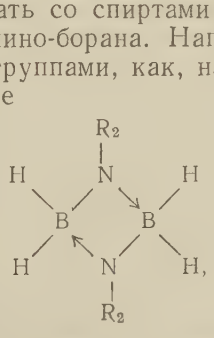
а) R = *н*-C_4H_9, б) R = *н*-C_8H_7.

По-видимому, процесс протекает по следующей схеме:

$$(C_2H_5)_2NH{\bullet}BH_3 + RSH \xrightarrow{-H_2} \underset{\text{(I)}}{(C_2H_5)_2N-H} \rightarrow \underset{\text{(VIII)}}{\begin{matrix}(C_2H_5)_2N-H\\ \downarrow\\ H_2B-SR\end{matrix}} \rightarrow \underset{\text{(IX)}}{\begin{matrix}(C_2H_5)_2N & H\\ | & |\\ H_2B & \leftarrow SR\end{matrix}} \xrightarrow{-H_2} \underset{\text{(VII)}}{(C_2H_5)_2NB\langle^{SR}_{H}}$$

Согласно этому, на первой стадии реакции возникает при выделении водорода комплекс диэтиламина с алкилмеркапто-бораном (VIII), преобразующийся в комплекс диэтиламино-борана с меркаптаном (IX). Последний отщепляет водород, превращаясь в VII.

Алкилмеркапто-(диэтиламино)-бораны (VII) — жидкости с неприятным запахом, быстро окисляющиеся на воздухе и перегоняющиеся в вакууме без разложения. Они существуют в мономерной форме, что обусловливает их способность бурно реагировать со спиртами с выделением водорода, как и в случае фенил-диэтиламино-борана. Напротив, димерные производные борана с диалкиламинными группами, как, например, бис-(диалкиламино)-дибораны, имеющие строение



инертны по отношению к спиртам при комнатной температуре.

Бис-(диэтиламино)-диборан (III) присоединяется к олефинам при 120—130° в присутствии пиридина. Таким путем получены ди-*н*-бутил-диэтиламино-бор (IXа) и ди-*н*-октил-диэтиламино-бор (IX*б*).

$$\underset{\text{(III)}}{((C_2H_5)_2NBH_2)_2} + 2RCH=CH_2 \rightarrow \underset{\text{(IX)}}{(RCH_2CH_2)_2BN(C_2H_5)_2}$$

а) R = C_2H_5; б) R = C_6H_{13}.

Присоединение III к олефинам проходит с еще большим трудом и с меньшим выходом, чем присоединение в случае тетраалкилмеркапто-диборанов ([4]).

Экспериментальная часть

Все операции проводили в атмосфере сухого азота. Диборан получали действием эфирата трехфтористого бора на натрийборгидрид в эфире с выходом 60—70%.

Диэтиламин-боран (I). В раствор 18,2 г (0,25 моля) диэтиламина в 70 мл абс. эфира при перемешивании пропускали 0,14 моля диборана в течение 5 час. Затем отгоняли эфир в вакууме и остаток перегоняли. Получено 20,1 г диэтиламин-борана (92%) с т. кип. 75—77° при 2,5 мм, т. пл.—24—20°; d_4^{20} 0,7568; n_D^{20} 1,4358.

Найдено %: C 55,74; H 16,22; B 12,62
$C_4H_{14}BN$. Вычислено %: C 55,24; H 16,10; B 12,44

Мол. вес найден 116,9; вычислен 87,0.

Бис-(диэтиламино)-диборан (III). В колбу, снабженную обратным холодильником и соединенную с газометром, поместили 13,9 г (0,16 моля) диэтиламин-борана и нагревали на масляной бане при 130—150° в течение 7 час. При этом выделилось 3300 мл водорода. При охлаждении продукт реакции (13,0 г) закристаллизовался. После очистки его возгонкой в вакууме получили 12,1 г (89%) бис-(диэтиламино)-диборана, т. пл. 42—44°.

Найдено %: C 56,65; H 14,14; B 12,23
$C_8H_{24}N_2B_2$. Вычислено %: C 56,54; H 14,24; B 12,73

Мол. вес найден 159,1; 164,1; вычислен 169,9.

Диэтиламин-фенилборан (II). К раствору 5,4 г (0,03 моля) 1,2-дифенилдиборана ([5]) в 90 мл абс. эфира, охлажденному до —30°, добавляли по каплям раствор 5,1 г (0,07 моля) диэтиламина в 18 мл абс. эфира. Затем отгоняли в вакууме эфир и выдерживали остаток в вакууме (2 мм рт. ст.) до постоянной убыли в весе (около 30 мин.). Получено 9,75 г диэтиламин-фенилборана в виде вязкой жидкости, n_D^{20} 1,5290. Выход почти количественный.

Найдено %: C 73,68; H 10,55; B 7,12
$C_{10}H_{18}BN$. Вычислено %: C 73,62; H 11,12; B 6,63

Мол. вес найден 184,5; 190,4; вычислен 163.

Пиролиз диэтиламин-фенилборана. а) В колбу, соединенную с обратным холодильником и охлажденной до — 70° ловушкой, поместили 9,6 г (0,06 моля) диэтиламин-фенилборана и нагревали в вакууме на масляной бане (80—110°) 2,5 часа. При этом в ловушке оказалось 2,2 г жидкого вещества, которое при нагревании до комнатной температуры быстро закристаллизовалось с сильным разогреванием. Образовавшееся кристаллическое вещество — бис-(диэтиламино)-диборан (выход равен 88%), т. пл. 41—44°.

Найдено %: B 12,00
$C_8H_{24}N_2B_2$. Вычислено %: B 12,73

Остаток в реакционной колбе подвергался фракционированной перегонке, при которой получили 5,6 г (80%) дифенил-диэтиламино-бора с т. кип. 128—132° при 2,5 мм, т. пл. 38—39,5°. Лит. т. пл. 36—37° ([6]).

Найдено %: B 4,58
$C_{16}H_{20}BN$. Вычислено %: B 4,60

б) Нагревали 10,9 г (0,067 моля) диэтиламин-фенилборана в колбе, соединенной с газометром, при 90—150°. Выделилось 1400 мл водорода. Продукты реакции подвергли фракционированной перегонке. Были выделены: фракция с т. кип. 58—63° при 2,5 мм в количестве 4,9 г и фракция с т. кип. 125—128° при 2,5 мм — 4,0 г. При вторичной перегонке первая

фракция имела т. кип. 48—50° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,5015. Бурно реагирует со спиртом, выделяя водород.

Найдено %: C 73,00; H 10,33; B 7,62

Вторая фракция, закристаллизовавшаяся в приемнике — дифенил-диэтиламино-бор, т. пл. 38—39,5°.

н-Бутилмеркапто-(диэтиламино)-боран (VII а). а) Смесь 6,1 г (0,036 моля) бис-(диэтиламино)-диборана и 6,8 г (0,075 моля) *н*-бутилмеркаптана нагревали в течение 2 час. при 90—110°. Выделилось 1550 мл водорода. При перегонке получено 10,6 г (85%) *н*-бутилмеркапто-(диэтиламино)-борана с т. кип. 49—51° при 1,5 мм; d_4^{20} 0,849; n_D^{20} 1,4636

Найдено %: C 55,67; H 11,72; B 6,43; S 18,50
$C_8H_{20}BNS$. Вычислено %: C 55,52; H 11,65; B 6,25; S 18,52

Мол. вес найден 176,3; 172,2; вычислен 173,1.

б) Смесь 10,2 г (0,117 моля) диэтиламин-борана и 11,3 г (0,125 моля) *н*-бутилмеркаптана нагревали при 100—120° 1,5 часа. Выделилось 5200 мл водорода. При перегонке получили 17,5 г *н*-бутилмеркапто-(диэтиламино)-борана, т. кип. 49—51° при 1,5 мм. Выход 86%.

н-Пропилмеркапто-(диэтиламино)-боран (VII б). Смесь 7,7 г (0,088 моля) диэтиламин-борана и 7,0 г (0,092 моля) *н*-пропилмеркаптана нагревали при 80—120° 3,5 часа. При нагревании выделилось 3900 мл водорода. В результате перегонки получили 11,6 г (82%) *н*-пропилмеркапто-(диэтиламино)-борана с т. кип. 79—81° при 17 мм; d_4^{20} 0,848; n_D^{20} 1,4628.

Найдено %: C 52,52; H 11,50; B 7,08; S 19,89
$C_7H_{16}BNS$. Вычислено %: C 52,84; H 11,40; B 6,80; S 20,15

Мол. вес найден 166,5; вычислен 159,1.

Присоединение бис-(диэтиламино)-диборана к бутилену. В колбу, снабженную термометром и обратным холодильником поместили 7,1 г (0,042 моля) бис-(диэтиламино)-диборана и 0,4 мл пиридина. Пропускали в смесь бутилен в течение 10 час. при 120—130°. После фракционированной перегонки получили 7,8 г (48%) дибутил-диэтиламино-бора с т. кип. 52—55° при 1,5 мм, d_4^{20} 0,781; n_D^{20} 1,4377.

Найдено %: C 73,50; H 14,55; B 5,45
Вычислено %: C 73,10; H 14,30; B 5,48

В опыте получена также низкокипящая фракция, содержащая вещество, реагирующее со спиртом при выделении водорода. Эта фракция более подробно не исследовалась.

Присоединение бис-(диэтиламино)-диборана к октену. Смесь 4,0 г (0,024 моля) бис-(диэтиламино)-диборана, 10,8 г (0,096 моля) октена-1 и 0,3 мл пиридина нагревали 4 часа при 110—130°. При фракционированной перегонке выделено 4,3 г (30%) диоктил-диэтиламинобора с т. кип. 150—152° при 2 мм, d_4^{20} 0,8072; n_D^{20} 1,4502.

Найдено %: C 78,04; H 14,32; B 3,46
Вычислено %: C 77,62; H 14,33; B 3,50

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
4 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] E. Wiberg, A. Bolz, P. Buchheit, Zs. anorg. Chem., **256**, 285 (1948). [2] A. Burg, C. Good, Inorg. and Nucl. Chem., **2**, 237 (1956). [3] A. Burg, J. Boone, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1521 (1956). [4] Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, А. Н. Блохина, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, № 7, 1307. [5] Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, ДАН, **130**, 782 (1960). [6] Б. М. Михайлов, Н. С. Федотов, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 1511.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

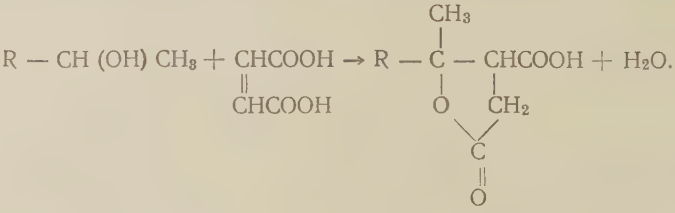
ХИМИЯ

Г. И. НИКИШИН, В. Д. ВОРОБЬЕВ и член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ

СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ СПИРТОВ К АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЕ И ЕЕ МЕТИЛОВОМУ ЭФИРУ

СИНТЕЗ γ-ЛАКТОНОВ

Многие природные органические соединения, содержащие γ-лактонную группировку, обладают сильным физиологическим действием на микро- и макроорганизмы, а алкил-γ-лактоны имеют ценные душистые свойства. В ряде работ [1-3] было показано, что γ-лактоны (γ-алкилпараконовые кислоты) могут быть получены при взаимодействии изопропанола, октанола-2 и этанола с малеиновой кислотой



Реакции проводятся в присутствии бензофенона при длительном (18—25 час.) облучении у.-ф. светом, выходы лактонов в большинстве случаев составляют 18—38%.

В настоящей работе мы поставили перед собой задачу изучить реакцию присоединения спиртов к акриловой кислоте и ее метиловому эфиру при использовании в качестве инициатора перекиси трет.-бутила. Было установлено, что и в случае акриловой кислоты и в случае метилакрилата образуются γ-лактоны. Реакция акриловой кислоты со спиртами протекает по свободнорадикальному цепному механизму, который может быть представлен следующим рядом уравнений:

$$(CH_3)_3COOC(CH_3)_3 \rightarrow 2(CH_3)_3CO\bullet \rightarrow 2CH_3\bullet + 2CH_3COCH_3; \quad (а)$$

$$(CH_3)_3CO\bullet + RCH_2OH \rightarrow R\dot{C}HOH + (CH_3)_3COH; \quad (б)$$

$$R\dot{C}HOH + CH_2 = CH - COOH \rightarrow R - CH(OH)CH_2\dot{C}H - COOH; \quad (в)$$

$$R - CH(OH)CH_2\dot{C}H - COOH + RCH_2OH \rightarrow R - CH(-O-)CH_2CH_2C = O + R - \dot{C}HOH + H_2O. \quad (г)$$

Отрыв водородного атома от молекулы спирта может осуществляться и метильным радикалом. Аналогично протекает реакция и с метилакрилатом. В этом случае, очевидно, первоначально образуются метиловые эфиры γ-оксикислот, которые затем превращаются в γ-лактоны в результате внутримолекулярной переэтерификации. Условия отдельных опытов, количества компонентов реакции и перекиси, выходы аддуктов 1 : 1, количества образующихся высококипящих продуктов представлены в табл. 1 В табл. 3 приведены свойства полученных лактонов.

Таблица 1

№ опыта	Компоненты реакции		Взято в реакцию, г-моль			Т-ра, °С	Продолж., час	Выход аддукта 1 : 1		Остаток, г
	А	Б	А	Б	перекись			г	%	
1	Гептанол-1	Акриловая кислота	3	0,3	0,045	160—170	6,5	36	70,5	21
2	Гептанол-1	Метилакрилат	3	0,3	0,045	160—170	6,5	36,5	71,5	17,4
3	Октанол-2	Акриловая кислота	3	0,3	0,045	160—170	6,5	33,5	60,6	18,8
4	2-Этилгексанол-1	Акриловая кислота	2,6	0,26	0,039	160—170	6	19,8	41,5	25
5	Циклогексанол	Акриловая кислота	3	0,3	0,045	156—163	6,5	40	86,5	3,2
6	Бензиловый спирт	Акриловая кислота	3	0,3	0,045	160—170	6	27	56	21
7	Нонанол-1	Метилакрилат	3	0,15	0,075	155—165	3	26	87	17,4

Таблица 2

Реакция нонанола-1 (А) с акриловой кислотой (Б)

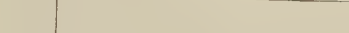
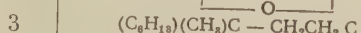
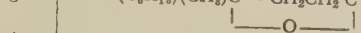
№ опыта	Взято в реакцию, г-моль			Т-ра, °С	Продолж., час	Выход аддукта 1 : 1		Остаток, %
	А	Б	перекись			г	%	
8	3	0,3	0,09	160—170	6,5	43	72,3	20,5
9	3	0,3	0,045	160—170	6,5	38,8	65	20
10	3	0,3	0,0225	160—170	6,5	26,5	45	29,5
11	3	0,3	0,0075	160—170	6,5	15	25	40

В реакции с акриловой кислотой были изучены гептиловый, ниловый, втор.-октиловый, 2-этилгексиловый, циклогексиловый, бензиловый и γ-фенилпропиловый спирты (опыты №№ 1, 3—6, 8—11), в реакции с метиловым эфиром акриловой кислоты гептиловый и ниловый спирты (опыты №№ 2 и 7). Только с γ-фенилпропанолом не удалось получить лактона — образовались лишь высокомолекулярные продукты полимеризации и теломеризации, исследование которых не проводилось. С остальными спиртами γ-лактоны были получены с достаточно высокими выходами при молярном соотношении спирт : кислота : перекись 10 : 1 : 0,15. Сравнительно низкий выход (41,5%) лактона из 2-этилгексанола, очевидно, объясняется легкостью отрыва водородного атома от третичного атома углерода этого спирта и малой реакционной способностью образующегося свободного радикала, склонного к димеризации и диспропорционированию. Даже с бензиловым спиртом удалось получить γ-фенилбутиролактон с выходом 56%, несмотря на то что бензильные радикалы характеризуются низкой реакционной способностью ([4]).

С целью изучения влияния количества перекиси на выход γ-октилбутиролактона был проведен ряд опытов при различном молярном соотношении нонанол-1 : акриловая кислота : перекись (табл. 2). Свойства полученного лактона помещены в табл. 3. На рис. 1 дано графическое выражение зависимости выхода лактона от количества перекиси трет.-бутила в расчете на перекись и акриловую кислоту.

При инициировании реакции нонилового спирта с акриловой кислотой перекисью бензоила γ-октилбутиролактон был получен с ничтожным выходом.

Таблица 3

№ опыта	γ-лактон (аддукт 1 : 1)	Мол. вес		Т-ра кип., °С (мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D		Элементарный анализ			
		найд.[1]	вычисл.				найд.	вычисл.	найдено, %		вычислено, %	
									C	H	C	H
1[3]		166,9	170,25	97—100(1)	0,9482	1,4482	48,09	48,07	—	—	—	—
2				95—97(1)	0,9478	1,4485	48,13	48,07	70,61	10,71	70,56	10,66
3		183,6	184,28	97—98(1)	0,9433	1,4496	52,46	52,72	70,60 71,73	10,76 10,80		
4		185,1	184,28	100—101(1)	0,9488	1,4545	52,65	52,72	71,53	10,91	71,69	10,94
5		152,3	154,21	90—92(1,5)	1,0735	1,4817	40,93	41,53	70,20	9,25	70,09	9,15
6[3]				125—127[2](1,5)	—	—	—	—	70,34 74,24	9,15 6,14		
7[3]		162,0	162,19	130—132(1,5)	0,9342	1,4521	57,27	57,37	74,16	6,13	74,06	6,21
9		195,4	198,30	120—121(1)	0,9334	1,4520	57,32	57,37	— 72,96 72,70	— 11,26 11,03	— 72,69	— 11,18

[1] Молекулярный вес определен по эфирному числу.
[2] Т. пл. 36,5—37° (из ацетона и из гептана).
[3] Литературные данные: опыт № 1—т. кип. 281° [5]; № 6—т. пл. 37°[6]; т. кип. 130—130,3° (1,5 мм); т. пл. 45,5—46° [7]; № 7—т. кип. 130° (0,5 мм); d_4^{20} 0,9383; n_D^{20} 1,4522 [8].

Экспериментальная часть

Все опыты, приведенные в табл. 1 и 2, проводились по одной методике. отовился раствор расчетных количеств акриловой кислоты (или ее мети-ового эфира) и перекиси трет.-бутила в части спирта, взятой от общего асчетного количества спирта, указанного в табл. 1 и 2. Приводим номера пытов и в скобках количества спирта в молях, взятого для приготовления аствора: 1,2 (1,3); 3(1,1); 4—6, 8—11 (1); 7 (0,2). Раствор равномерно по аплям добавлялся к спирту, помещенному в колбу объемом 0,75 л и нагре-ому до требуемой температуры. Все опыты проводились при перемешива-ии. Прибавление раствора проводилось течение времени, указанного в таблицах, осле чего реакционная смесь нагревалась ри заданной температуре еще ~ 1—1,5 аса. Выделяющаяся при реакции вода кон-енсировалась в холодильнике, после чего ыводилась из зоны реакции через специ-льный отвод. От реакционной массы от-онялись продукты распада перекиси, из-ыточный исходный спирт и аддукт 1 : 1. ыход лактона (аддукта 1 : 1) определялся осле его повторной перегонки. Суммарное оличество высококипящих продуктов, ос-авшихся в колбе после отгонки аддукта : 1 и после его повторной перегонки, ука-ано в табл. 1 и 2.

Рис. 1. Выход γ-октилбутиролактона в расчете на перекись и кислоту в зависимости от молярного соотношения перекись : акриловая кислота. Молярное соотношение нонанол-1 : акриловая кислота = 10 : 1, температура реакции 160—170°, продолжительность реакции 6,5 час.

Молекулярные веса лактонов определя-ись по числу омыления, для чего навеска актона кипятилась ~ 2 час. с 0,6 *N* рас-вором KOH и затем титровалась 0,1 *N* раствором HCl. Для определения истоты одного из продуктов реакции—γ-октилбутиролактона последний ки-ячением с 10% KOH был превращен в натриевую соль γ-оксилауриной кислоты, которая после обработки соляной кислотой и перегонки вновь ыла превращена в лактон. При этом свойства лактона не изменились.

γ-Фенилбутиролактон (опыт 6) по описанной ранее методике ([7]) был ревращен в γ-фенил-γ-оксимасляную кислоту, которая после перекристал-изации из теплой воды имела т. пл. 75—76°; в литературе т. пл. 75° ([6]), 11—112° ([7]).

Амид γ-фенил-γ-оксимасляной кислоты после перекристаллизации из аствора бензол — гептан имел т. пл. 85—86°; в литературе т. пл. 85,5—6,5° ([7]); 86° ([9]).

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
13 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] G. O. Schenck, G. Koltzenburg, H. Grossman, Angew. Chem., **69**, 77 (1957). [2] J. N. Pitts, R. L. Letsinger et al., J. Am. Chem. Soc., **81**, 1068 (959). [3] R. Dulou, M. Vilkas, M. Peau, C. R., **249**, 429 (1959). [4] Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М., 958; Б. А. Долгоплоск, Б. А. Ерусалимский и др., Вопросы химической инетики, катализа и реакционной способности, М., 1958, стр. 810. [5] R. Fittig, . Scheegans, Ann., **227**, 79 (1885). [6] R. Fittig, H. W. Jayne, Ann., **216**, 7 (1883). [7] R. R. Russell, C. A. Vander Werf, J. Am. Chem. Soc., **69**, 11 (1947). B. Rotstein, Bull. Soc. chim. France, **2**, 1936 (1935). [9] R. Fittig, L. J. Mo-is, Ann., **256**, 155 (1890).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. В. НИКОЛАЕВ и М. П. МИХАЙЛОВА

ДИАГРАММА ЭКСТРАКЦИИ ХЛОРНОГО ЖЕЛЕЗА ДИЭТИЛОВЫМ ЭФИРОМ

Экстракция хлорного железа диэтиловым эфиром из солянокислых растворов являлась предметом многочисленных исследований. Однако имеющихся данных недостаточно для более или менее полного описания экстракционной системы $FeCl_3$ — HCl — H_2O — $(C_2H_5)_2O$. Настоящее исследова-

Рис. 1. Диаграмма экстракции хлорного железа в системе $FeCl_3$ — HCl — H_2O — $(C_2H_5)_2O$

ние предпринято с целью построения диаграммы экстракции, описывающей эту четверную систему. Способ построения диаграммы был рассмотрен ранее [1]. Система изучалась при температуре 20±0,1°. Для установления экстракционного равновесия в системе достаточно 3—5 минут. На рис. 1 изображена экстракционная диаграмма с изолиниями коэффициента распределения K_p. Кривая BB является изотермой растворимости $FeCl_3$

растворах соляной кислоты и ограничивает область существования жидких фаз. Равновесные концентрации компонентов в водной фазе выражены в моль/л. Найденная нами растворимость $FeCl_3$ в воде при 20° (47,5 вес.%) совпадает с величиной, приводимой Розебомом и Шрейнемакерсом (48 вес. %)([2]).

В рассматриваемой системе, как и в других ранее изученных случаях, наблюдается пороговый эффект, описанный А. В. Николаевым ([3]). При низких концентрациях $FeCl_3$ коэффициент распределения его сравнительно мал и очень медленно увеличивается с концентрацией. При пороговой концентрации $FeCl_3$ наблюдается резкое увеличение K_p, затем скорость увеличения K_p снова уменьшается. В качестве типичной кривой на рис. 2 изображена зависимость K_p от равновесной концентрации $FeCl_3$ при постоянной равновесной концентрации HCl, равной 1,5 *M* (разрез по изоконцентрате *A* — *A*, рис. 1). Пороговая концентрация $FeCl_3$ при данной кислотности близка к 0,6 *M*. Концентрация $FeCl_3$, необходимая для достижения порога экстракции, сдвигается в сторону меньших значений при увеличении концентрации кислоты. При высоких концентрациях кислоты, начиная с 2,5 *M*, порог экстракции полностью исчезает. Пороговый эффект наблюдается и в отсутствие HCl, этому случаю соответствует максимальная пороговая концентрация $FeCl_3$, близкая к 2,3 *M*.

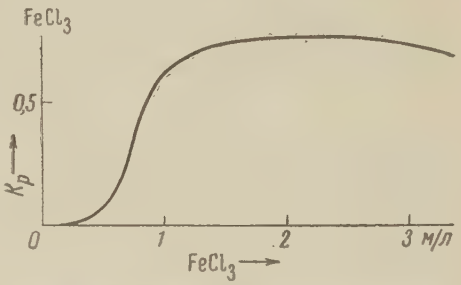


Рис. 2. Зависимость K_p хлорного железа от концентрации хлорного железа при экстракции его из раствора в 1,5 *M* HCl (разрез *AA*, рис. 1)

Институт неорганической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
14 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. В. Николаев, А. Г. Курнакова, ЖНХ, **3**, 1037 (1958). [2] H. W. B. Roozeboom, F. A. H. Schreinemakers, Zs. phys. Chem., **15**, 588 (1897). [3] А. В. Николаев, ДАН, **129**, 582 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР О. А. РЕУТОВ и В. И. СОКОЛОВ

РАДИОХРОМАТОГРАФИЯ РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

За последние 5–6 лет значительно возросло число работ, посвященных ртутноорганическим соединениям, которые оказались весьма удобными объектами для исследования механизма электрофильного и гомолитического замещения у атома углерода.

В ходе систематического изучения реакций (I–VI) изотопного обмена ртутноорганических соединений

$$R_2Hg + \overset{*}{Hg} \rightleftarrows R_2\overset{*}{Hg} + Hg \ (^1) \qquad (I)$$

$$R_2Hg + R'_2\overset{*}{Hg} \rightleftarrows R_2\overset{*}{Hg} + R'_2Hg \ (^2) \qquad (II)$$

$$R_2Hg + R\overset{*}{Hg}X \rightleftarrows R_2\overset{*}{Hg} + RHgX \ (^3) \qquad (III)$$

$$RHgX + \overset{*}{Hg} \rightleftarrows R\overset{*}{Hg}X + Hg \ (^4) \qquad (IV)$$

$$RHgX + \overset{*}{Hg}X_2 \rightleftarrows R\overset{*}{Hg}X + HgX_2 \qquad (V)$$

$$RHgX + R'\overset{*}{Hg}X \rightleftarrows R\overset{*}{Hg}X + R'HgX \qquad (VI)$$

мы неоднократно сталкивались с экспериментальными затруднениями, обусловленными трудностью разделения реагирующих веществ, часто имеющих очень близкую растворимость. Необходимо было разработать пригодный для кинетических изменений метод отделения ртутноорганических соединений друг от друга и от неорганических солей ртути. Такой метод, основанный на радиохроматографии, и описывается в настоящей работе. В качестве модельных были избраны смеси эфиров различных α-броммеркурарилукеусных кислот $XC_6H_4CH(HgBr)COOR$ между собой и с бромной ртутью.

Оказалось, что ртутноорганические соли легко отделяются от бромной ртути хроматографией на бумаге*, пропитанной 10% раствором этиленгликоля в ацетоне (бумага обрабатывается за несколько часов до применения). В качестве подвижной фазы могут быть использованы различные растворители. Наилучшее разделение достигается применением смеси октан — бензол в отношении 3 : 2 (по объему). При этом бромная ртуть остается на месте нанесения раствора, а ртутноорганическое соединение движется непосредственно за фронтом растворителя. Для хорошего разделения достаточно продвижения фронта примерно на 4—5 см, что занимает менее 5 мин. Если вещества наносились на хроматограмму в виде пиридиновых растворов, то пятно бромной ртути лишь немного отстает от пятна ртутноорганического соединения, в этом случае необходимая длина хроматограммы составляет 8—9 см.

* Отметим, что хроматография металлоорганических соединений представлена в литературе единичными примерами. В частности, по ртутноорганическим соединениям имеется только дно сообщение ([5]), посвященное хроматографии веществ типа RHgCl, где R = CH_3, C_2H_5, [5]. Никаких количественных хроматографических измерений не описано.

Проявление зон производилось разбавленным раствором дитизона в хлороформе или четыреххлористом углероде, дитизон дает лилово-розовое окрашивание с ртутноорганическими солями и розово-желтое с бромной ртутью ([6]).

Разделение смесей ртутноорганических солей $XC_6H_4CH(HgBr)COOR$ и $YC_6H_4CH(HgBr)COOR$ мы осуществили на двух примерах: X = H, Y = *n*-Br и X = *n*-Br, Y = *o*-CH_3. Разделение велось на обращенной фазе, в качестве которой применялся 10% раствор оливкового масла в петролейном эфире. Подвижной фазой служил водный (60—80%) этиловый или метиловый спирт. Зависимость R_f от концентрации спирта следующая:

X	65% C_2H_5OH	70% C_2H_5OH	80% CH_3OH
H	0,19	0,20	—
n-Br	0,07	0,09	0,18
o-CH_3	—	—	0,30

Радиохроматография была применена нами для изучения кинетики изотопного обмена этиловых эфиров α-броммеркурарилуксусных кислот с бромной ртутью, меченной Hg^{203}, в пиридине и 70% водном диоксане ([7])

$$XC_6H_4CH(HgBr)COOR + \overset{*}{H}gBr_2 \rightleftarrows XC_6H_4CH(\overset{*}{H}gBr)COOR + HgBr_2.$$

Работа производилась по приводимой ниже методике.

Навески ртутноорганической соли и бромной ртути растворялись порознь в пиридине или водном диоксане, выдерживались при температуре опыта и сливались. При этом общий объем реакционной смеси составлял 4 мл, а количества веществ не превышали 30—70 мг. Проба отбиралась стеклянным капилляром (каждый капилляр используется для отбора только одной пробы) и наносилась на бумагу*. В случае кинетических измерений раствор следует наносить не пятном, а полосой на узкие полоски бумаги (ширина 1 см). Этим достигается унификация геометрии пятен, что значительно уменьшает ошибку в радиохимических измерениях на торцовых счетчиках. Степень обмена вычисляется из соотношения активностей зон, соответствующих ртутноорганическому соединению и бромной ртути на каждой бумажке.

$$F = \frac{A_{Hg-OC}}{A_{Hg-OC} + A_{HgBr_2}} \cdot \frac{C_{Hg-OC} + C_{HgBr_2}}{C_{Hg-OC}},$$

так что отпадает необходимость сохранять постоянный объем пробы. (Индекс Hg — OC обозначает ртутноорганическое соединение, A — активность, C — концентрация.)

Специальными опытами было установлено, что в наших условиях вторичного обмена на бумаге не происходит.

Результаты, полученные методом хроматографии, совпадают с результатами, полученными обычным путем, т. е. препаративным выделением одного из веществ с последующим измерением его активности, что видно из следующих данных.

Время (мин.)	35	60	100	205	405
Степень обмена (%):					
препаративно	5,0	8,2	13,0	24,0	53,5
хроматография	5,0	8,7	12,9	22,5	55,5

Необходимо отметить, что при больших степенях обмена (выше 70%) сходимость результатов в параллельных хроматографических пробах во многих случаях значительно уменьшается, возрастает разброс.

Сопоставление этих двух методов приводит к выводу о значительных преимуществах радиохроматографии: простота и малая трудоемкость, экономия времени (можно работать примерно в 4 раза быстрее) и веществ (требуемые количества — в 10 раз меньше обычных, это особенно важно

* Бумага ленинградская, типа «Б».

в случае труднодоступных соединений); естественно, при этом имеют дело с меньшими активностями. Важным достоинством является также полная независимость метода от характера растворителя, который нередко затрудняет количественное препаративное разделение.

Настоящий метод может найти применение при изучении кинетики реакций изотопного обмена типов II, III, V, VI, а также, вероятно, кинетики реакций ртутноорганических солей с кислотами и галоидами при условии применения радиоактивных RHgX:

$$R\overset{*}{H}gX + HX \rightarrow RH + \overset{*}{H}gX_2$$

$$RHgX + X_2 \rightarrow RX + \overset{*}{H}gX_2$$

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
16 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] О. А. Реутов, Г. М. Остапчук, ДАН, **117**, 826 (1957). [2] О. А. Реутов, Т. А. Смолина, Ху Хун-вен, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 559. [3] О. А. Реутов, Т. П. Карпов и др., Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, № 7, 1311. [4] О. А. Реутов, Г. М. Остапчук, ЖОХ, **29**, 1614 (1959). [5] J. Chromatogr., **2**, № 1, D1 (1959); J. Agric. Chem. Soc., Japan, **31**, 872 (1957). [6] F. D. Snell, C. T. Snell, Colorimetric Methods of Analysis, **2**, N. Y., 1949. [7] О. А. Реутов, В. И. Соколов, И. П. Белецкая, ДАН, **136**, № 3 (1960).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ХИМИЯ

А. Н. РОДИОНОВ, Т. В. ТАЛАЛАЕВА, Д. Н. ШИГОРИН
и член-корреспондент АН СССР К. А. КОЧЕШКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПРОСТЫМИ ЭФИРАМИ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ

Проведенные нами ранее исследования показали, что литийорганические соединения ковалентны и образуют комплексы ([1]). На основании наших и литературных данных мы пришли к заключению, что природа этих комплексов, очевидно, близка к таковой в соединениях бора, бериллия и алюминия и обусловливается обобществлением валентных электронов связей C_4—Me с образованием многоцентровых орбит с участием свободных *p*-орбит атома металла. Если литий в отношении комплексообразования действительно может быть поставлен в один ряд с Be, B и Al, то следует ожидать, что и другие типы комплексов, исследованные для соединений Be, B и Al, должны осуществляться в случае литийорганических соединений. Так, известно, что соединения Be, B и Al могут образовывать комплексы акцепторно-донорного типа посредством заполнения свободных *p*-орбит атома металла неподеленной электронной парой, принадлежащей молекуле-донору ([2,3,4]). Как показали исследования, прочность таких комплексов зависит от донорной силы партнера и убывает в ряду:

трет.-амин > трет.-фосфин > эфир > сульфид.

Литийорганические соединения также образуют комплексы с эфирами и аминами ([5,6,8]), но подробных исследований этих комплексов нет. Известно лишь, что устойчивость эфирных растворов литийорганических соединений в большой степени зависит от строения как эфира, так и литийорганического соединения и возрастает в ряду ([7]):

$$(н\text{-}C_{12}H_{25})_2O < (C_2H_5)_2O < (C_3H_7)_2O < (н\text{-}C_4H_9)_2O < (н\text{-}C_6H_{13})_2O.$$

Вместе с тем вопрос взаимодействия металлоорганических (и в частности литийорганических) соединений с эфирами, аминами и т. п. имеет не только теоретический интерес, так как небольшие добавки таких молекул-доноров приводят к резкому изменению реакционной способности металлоорганических соединений, что, очевидно, связано с изменением характера и прочности комплексов. Выяснение этого вопроса могло бы в какой-то мере позволить управлять ходом и скоростью реакции.

Целью настоящей работы было выяснить с помощью инфракрасных спектров поглощения влияние простых эфиров на строение и характер комплексов литийорганических соединений. Измерения спектров производились на двулучевом инфракрасном спектрометре Н-800 с призмой NaCl в области от 2000 до 650 $см^{-1}$ в кювете 100 μ.

Все исследованные вещества или растворялись в эфирах или получались непосредственно в них, причем наличие в последнем случае большого количества LiBr не приводило к заметным изменениям в исследованной области спектра. Некоторые литийорганические соединения исследовались кроме того в бензольных растворах с постепенным добавлением эфиров.

Полученные спектры сравнивались с данными наших более ранних работ [1] на основании чего делалось отнесение полос поглощения к колебаниям групп C — Li...O.

При рассмотрении полученных данных (табл. 1) видно, что в спектрах свежеприготовленных растворов почти всех исследованных литийорганиче-

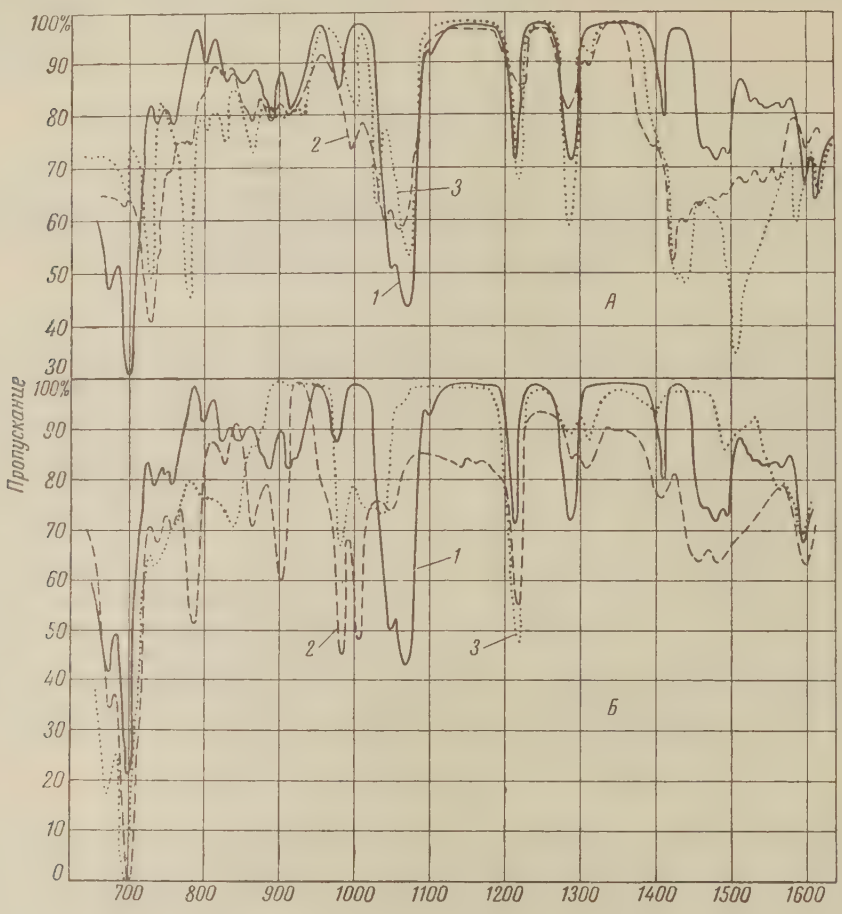


Рис. 1. *А* — и.-к. спектры растворов фениллития в простых эфирах: *1* — в диэтиловом эфире (0,75 *N*), *2* — в дипропиловом эфире (1,16 *N*), *3* — в дибутиловом эфире (0,67 *N*). *Б* — и.-к. спектры растворов ароматических литийорганических соединений в дибутиловом эфире: *1*—фениллитий (0,67 *N*); *2* — *о*-толиллитий (0,91 *N*), *3*— *п*-толиллитий (0,8 *N*). Призма NaCl; *d*= 100 μ

Таблица 1

Частоты колебаний C — Li в $см^{-1}$

№ п.п.	Соединения	$(C_2H_5)_2O$	$(н\text{-}C_3H_7)_2O$	$(изо\text{-}C_3H_7)_2O$	$(н\text{-}C_4H_9)_2O$	$(изо\text{-}C_5H_{11})_2O$
1	Метиллитий	900(4); 1008(7)	890(2); 975(2)	—	900(3); 1045(5)	—
2	Этиллитий	895(6); 994(2)	885(4); —	—	893(6)	893(6); 1053(3)
3	*н*-Бутиллитий	900(6); 965(7); 1000(7)	—	—	—	—
4	Фениллитий	903(5); 979(6); 1002(7)	975 (2)	963(4)	1068(5)	1065(5)
5	*о*-Толиллитий	905(4); 965(2); 1000(6)	980(4)	970(6)	1060(6)	1054(4); 1073(4)
6	*м*-Толиллитий	898(3); 998(4)	905(4); 920(4); 1000(4)	—	1067(5)	1065(4)
7	*п*-Толиллитий	900(3); 995(6)	973(4)	—	1072(4)	1063(4)
8	*п*-Cl-фениллитий	—	—	968(7)	1063(4)	—
9	*п*-Br-фениллитий	—	—	963(7)	1067(6)	—
10	Мезитиллитий	—	—	—	1080(5)	—
11	Флуоренилллитий	900(3); 975(8); 998(5)	—	973(5)	1073(3)	1065(3)

ких соединений в одном и том же эфире наблюдается близкая картина рис. 1 *А*). Замена же одного эфира на другой резко сказывается на положении полос, отнесенных нами к группам C — Li...O (рис. 1 *Б*).

Анализ спектров показывает, что по мере усложнения углеводородных радикалов в эфирах происходит смещение полос групп C — Li...O в сторону

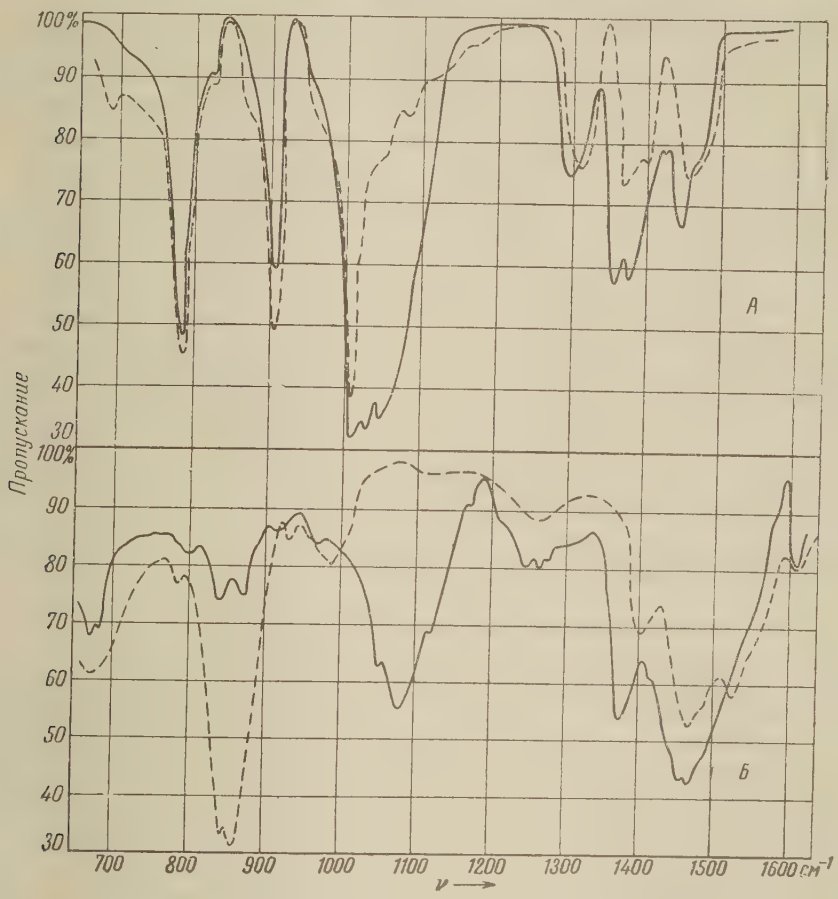


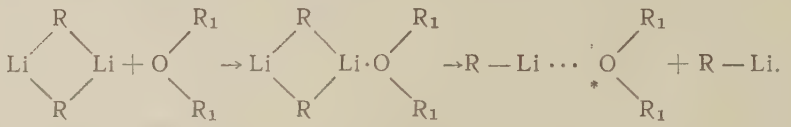
Рис. 2. *А* — и.-к. спектры растворов метиллития в диэтиловом эфире (0,78 *N*): *1* — свежий раствор, *2* — раствор выдержан под аргоном 7 дней. *Б* — и.-к. спектры растворов мезитиллития в дибутиловом эфире: *1* — растворен при 20°, *2* — растворен при 120°. Призма NaCl; $d = 100$ μ

ротких длин волн. Так, если в спектрах всех исследованных литийорганических соединений в диэтиловом эфире наблюдаются наиболее смещенные полосы около 900 $см^{-1}$, то в дипропиловом и диизопропиловом 970 $см^{-1}$, в дибутиловом и диизоамиловом эфирах имеется лишь одна интенсивная полоса около 1050—1090 $см^{-1}$, которую мы относим уже к свободной или слабо связанной группе C — Li. Это, очевидно, является следствием пространственных затруднений подхода молекул на достаточно близкие расстояния для образования комплекса. В таком случае, ввиду равной донорной силы алифатических эфиров, конечным результатом во всех случаях должны быть близкие по прочности комплексы (аналогично эфиратам алюминийорганических соединений ([4])), но их образование идет тем медленнее, чем сложнее строение эфиров и молекул литийорганического соединения.

Так, если для наиболее активного литийорганического соединения — метиллития почти сразу во всех эфирах образуется комплекс, поглощающий около 900 $см^{-1}$, то для более сложных и менее активных молекул этот процесс идет во времени. Действительно, при выдержке раствора *о*-толиллития

в дибутиловом эфире под аргоном в течение нескольких дней происходи ослабление интенсивностей полос свободных и слабосвязанных групп C — I (1040—1060 $см^{-1}$) и усиление полосы около 900 $см^{-1}$. Это же наблюдается и в случае метиллития и *н*-бутиллития в диэтиловом эфире (рис. 2 *А*). Процесс образования прочного комплекса можно ускорить путем повышени температуры раствора, что видно из рис. 2*Б*.

Таким образом, при растворении литийорганических соединений в эфирах сначала, по-видимому, происходит деформация и распад первичных комплексов за счет акцепторно-донорного и дипольного взаимодействия с эфиром и затем, постепенно (в зависимости от строения радикалов обоих компонентов) идет образование новых комплексов между молекулами эфира и литийорганического соединения по акцепторно-донорному типу.



При этом, по мере увеличения прочности новых комплексов, происходи усиление полярности связи C — Li, что должно выразиться в изменени реакционной способности литийорганического соединения и устойчивост последнего в растворе. Это, вероятно, и является причиной большой акти ности этиллития во многих реакциях, проводимых в эфирных растворах и малой его устойчивости в этой среде.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
14 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Родионов, Н. Д. Шигорин, Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, сер физ., № 9, 1110 (1958); ДАН, **123**, 113 (1958); ДАН, **128**, 7 (1959); А. Н. Родионов, В. Н. Васильева, Т. В. Талалаева, Д. Н. Шигорин, Е.- Н. Гурьянова, К. А. Кочешков, ДАН, **125**, 562 (1959) [2] E. Hoffmann, G. Schomburg, Zs. Electrochem., **61**, 1101 (1957). [3] G. Cotes, E. Glockling, N. Huck, J. Chem. Soc., **1952**, 4496. [4] G. Geisele W. Knothe, Chem. Ber., **91**, 2446 (1958). [5] Т. В. Талалаева, М. М. Над К. А. Кочешков, ДАН, **109**, 101 (1956); Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, ДАН, **104**, 260 (1955). [6] Б. М. Михайлов, Н. Т. Чернова, ДАН, **78**, 4 (1951); ДАН, **84**, 967 (1952). [7] H. Gilman, A. Haubein, H. Hartzfel J. Org. Chem., **19**, 1034 (1954). [8] В. Н. Никитин и др., ДАН, **124**, 873 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Ю. БАБКИН, А. В. КИСЕЛЕВ и А. Я. КОРОЛЕВ

ТЕПЛОТЫ И ЭНТРОПИИ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ГЕКСАНА И БЕНЗОЛА НА АЭРОСИЛАХ С ПОВЕРХНОСТЬЮ, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ТРИМЕТИЛСИЛИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 2 VII 1960)

Исследование адсорбции различных паров на поверхности аэросилов, одифицированной реакцией с триметилхлорсиланом, показало, что весьма ажной характеристикой таких модифицированных адсорбентов является епень покрытия поверхности кремнезема химически развитыми триметил-илильными группами ([1,2]). При недостаточно плотном слое этих групп дсорбция происходит в первую очередь в промежутках между ними на не-одифицированной части поверхности кремнезема. Таким образом, недо-аточно полное модифицирование приводит к большой неоднородности по-рхности. Вместе с тем сделанный ранее ([3]) теоретический расчет энергии дсорбции молеул *н*-гексана и бензола на модифицированном аэросиле носится к модели плотного слоя триметилсилильных групп на поверхности емнезема (тридимита). Этот расчет показал, что отодвигание молекул дсорбата от поверхности кремнезема триметилсилильными группами при-дит к резкому уменьшению энергии адсорбции. Даже в случае таких боль-их молекул углеводородов, как *н*-гексан и бензол, вычисленная теорети-ски энергия адсорбции изолированных молекул оказалась меньше теплоты нденсации. Следовательно, можно было ожидать, что на достаточно плотно дифицированном триметилсилильными группами аэросиле чистые теплоты дсорбции паров этих углеводородов должны быть отрицательными.

Как видно из работы ([2]) и из наших измерений теплот адсорбции на росилах с поверхностью, модифицированной приблизительно лишь на и 85% ([5]), весьма важно добиться образования возможно более плотного оя триметилсилильных групп, практически исключив адсорбцию в про-жутках между ними на поверхности собственно кремнезема. С целью идать поверхности аэросила, во-первых, бóльшую геометрическую од-родность и, во-вторых, максимальную способность реагировать с трime-лхлорсиланом, мы провели предварительную гидротермальную обработку росила, в результате которой его частицы выросли, а их поверхность ладилась и оказалась покрытой гидроксильными группами в максималь-й степени. Это обеспечивало хорошие условия для реакции с триметил-орсиланом. В табл. 1 приведены условия получения различных образцов дифицированных аэросилов, а также вычисленная из химических анализов сле откачки образцов при 150°) средняя концентрация триметилсилиль-

Таблица 1

Образец	Обработка в автоклаве		Удельная поверхность перед модифицированием, м²/г	Степень покрытия группами $Si(CH_3)_3$, %
	т-ра, °С	продолжит., час		
1	—	—	170	0
2	—	—	170	~60
3	120	8	~165	~85
4	200	19,5	~142	~90
5	265	19,5	~ 71	~100

х групп на поверхности (принимая площадь, занятую этой группой, вной 42 Å ([2])). Измерения проводились в калориметре ([4]).

Из табл. 1 видно, что последний образец можно действительно рассм
тривать как удовлетворяющий принятой в теоретическом расчете ([3]) модел
На рис. 1 показаны полученные зависимости дифференциальных тепло
адсорбции Q_a от величины адсорбции α (мкмоли/м^2), а на рис. 2 изоте
мы адсорбции α в функции относительного давления пара p/p_s. Из рис.
видно, что теплота адсорбции этих углеводородов при модифицирован
поверхности уменьшается, причем по мере роста степени модифицирован
резко меняется вид зависимости Q_a от α. Если при модифицировании

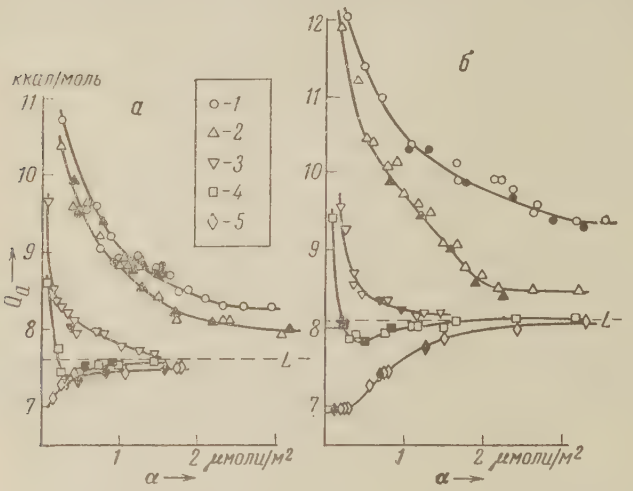


Рис. 1. Зависимости ди
ференциальной тепло
адсорбции паров *н*-гекс
на (*а*) и бензола (*б*) от з
полнения поверхности и
ходного аэросила (*1*)
аэросилов, модифици
ванных на 60% (*2*),
85% (*3*), на 90% (*4*) и
100% (*5*). Черные знач
здесь и на рис. 2— десор
ция

60% и даже на 85% величины Q_a вначале остаются большими и повсю
превышают теплоты конденсации L, то при модифицировании приблиз
тельно на 90% они падают при малых α до величин, немного меньших
а при наиболее полном модифицировании (приблизительно на 100%) тепл
ты адсорбции Q_a *н*-гексана и бензола становятся равными около 7 ккал/мол
т. е. чистые теплоты адсорбции становятся определенно отрицательным
для *н*-гексана $Q_a - L = -0{,}5$ и для бензола $Q_a - L = -1{,}0$ ккал/мол
При этом нам уже не удалось заметить начального падения теплоты адсор
ции, характерного для адсорбции на неоднородных местах поверхнос
с высоким адсорбционным потенциалом. Теплоты адсорбции с ростом
после покрытия поверхности молекулами *н*-гексана и бензола приблиз
тельно на 10% растут и вскоре достигают величин теплот конденсации.

В соответствии со столь резким уменьшением теплоты адсорбции сн
жаются и величины самой адсорбции α (рис. 2). При $p/p_s = 0{,}1$ адсорбц
н-гексана с ростом степени модифицирования приблизительно до 100
уменьшается в 12 раз, а адсорбция бензола — в 35 раз. Относительно б
лее сильное уменьшение адсорбции и теплоты адсорбции бензола связа
с тем, что на содержащей гидроксильные группы поверхности исходно
аэросила молекулы бензола адсорбируются как за счет электрокинетическ
(дисперсионных) взаимодействий, так и за счет электростатических взаим
действий их квадруполей с диполями гидроксильных групп поверхнос
кремнезема ([6]). Из рис. 2 видно, что в случае наиболее полно модифици
ванного образца изотерма адсорбции *н*-гексана вначале вогнута, а изоте
ма адсорбции бензола почти линейна.

Благодаря очень слабому взаимодействию адсорбат — адсорбент, д
удержания на поверхности еще очень небольших количеств этих адсорбат
необходимы уже очень большие p/p_s. В этих условиях свободная повер
ность модифицированных частиц покрыта еще только разреженной пленк
молекул углеводородов, в зазорах же между частицами аэросила вбли
мест их контактов при достаточно больших p/p_s уже возможна капиллярн
конденсация. Соответственно этому и теплоты собственно адсорбц

должны быть меньше измеренных, так как измеренные величины при $a > 0{,}1$ мкмоль/м^2 ($p/p_s > 0{,}2$) частично включают теплоты капиллярной конденсации, близкие L. Вероятно также, что видное из кривой 5 рис. 1 приблизительное постоянство измеренных теплот адсорбции бензола в области малых a является до некоторой степени наложением падения теплоты, связанного с остаточной неоднородностью, и роста теплоты, связанного с притяжением адсорбат — адсорбат и с увеличивающимся вкладом капиллярной конденсации. Таким образом, истинные теплоты собственно

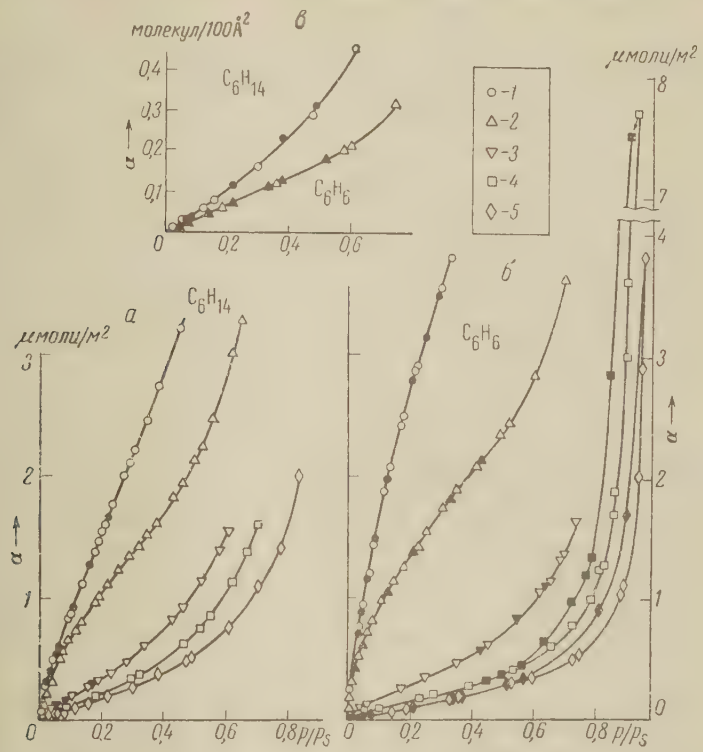


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров *н*-гексана (*а*) и бензола (*б*) на исходном аэросиле (*1*) и на аэросилах, модифицированных на 60% (*2*), 85% (*3*), 90% (*4*) и 100% (*5*). *в* — начальные участки изотерм для наиболее полно модифицированного образца в крупном масштабе

адсорбции этих углеводородов на вполне однородной поверхности модифицирующего слоя (без капиллярной конденсации) должны быть еще меньше, т. е. еще ближе к теоретически вычисленным в [3] весьма малым величинам (4,3 и 4,0 ккал/моль для паров *н*-гексана и бензола).

На рис. 3 представлены вычисленные из изотерм адсорбции и теплот адсорбции кривые зависимости дифференциальной энтропии адсорбции *н*-гексана и бензола на исходном и наиболее полно модифицированном образце аэросила. Обращает на себя внимание переход изменения энтропии при модифицировании из области отрицательных величин к весьма большим положительным величинам (по отношению к энтропии соответствующих жидкостей). Это свидетельствует о значительной подвижности молекул *н*-гексана и бензола на поверхности модифицирующего слоя. Столь высокие величины энтропии, весьма низкие величины энергии адсорбции и большая однородность поверхности позволяют предполагать, что по крайней мере в случае образца с наиболее полно модифицированной поверхностью адсорбция *н*-гексана и бензола нелокализована. В связи с этим изотермы адсорбции паров этих веществ на наиболее полно модифицированном образце в начальной области, в которой капиллярная конденсация между частицами аэросила еще не вносит заметных искажений, удовлетворительно описы-

ваются уравнением нелокализованной мономолекулярной адсорбции Хилла ([7]) приближенно учитывающим взаимодействия адсорбат — адсорбат.

На рис. 4 экспериментальные точки изотерм адсорбции, приведенных в верхней части рис. 2, представлены в координатах линейной формы этого уравнения ([8]):

$$W(\theta, p/p_s) = \frac{\theta}{1-\theta} + \ln\frac{\theta}{1-\theta} - \ln p/p_s = \ln K_1 + K_2\theta. \qquad (1)$$

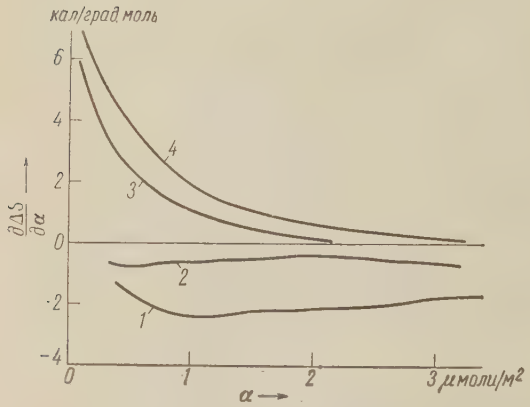


Рис. 3. Зависимости дифференциальной энтропии адсорбции паров бензола (*1*, *4*) и *н*-гексана (*2*, *3*) от заполнения поверхности аэросилов: исходного (*1*, *2*) и наиболее полно модифицированного (*3*, *4*)

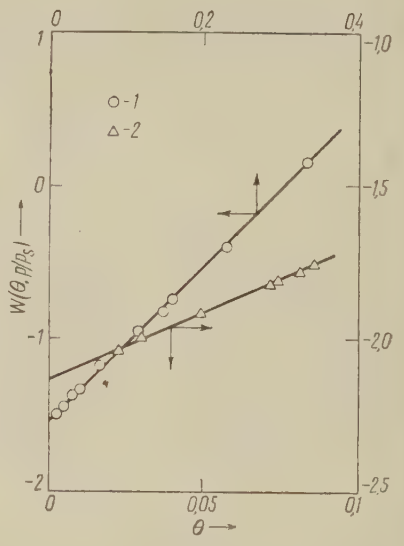


Рис. 4. Изотермы адсорбции паров *н*-гексана (*1*) и бензола (*2*) на наиболее полно модифицированном аэросиле в координатах уравнения (1)

Здесь θ — степень заполнения поверхности, K_1 — константа равновесия для взаимодействий адсорбат — адсорбент, а K_2 учитывает взаимодействия адсорбат — адсорбат. Величина $\theta = \alpha/\alpha_m = a\omega_m$, где α_m — емкость плотного монослоя, а $\omega_m = 1/\alpha_m$ — площадь, занимаемая в этом слое молекулой адсорбата. Для *н*-гексана $\omega_m = 51$ Å^2 и для бензола $\omega_m = 40$ Å^2 ([9]).

Для адсорбции *н*-гексана $K_1 = 0{,}2$ и $K_2 = 5{,}0$ и бензола $K_1 = 0{,}1$ и $K_2 = 4{,}3$. Малые величины K_1 связаны со слабыми взаимодействиями адсорбат — адсорбент. Для бензола K_2 меньше, чем для *н*-гексана, в соответствии с меньшими взаимодействиями адсорбат—адсорбат ([10]).

Таким образом, примененная комбинация геометрического модифицирования частиц аэросила (гидротермальной обработкой) с последующим химическим модифицированием их поверхности (реакцией с триметилхлорсиланом) привела к сглаживанию поверхности кремнезема и образованию на ней столь плотного слоя привитых триметилсилильных групп, что поверхность этого слоя становится весьма однородной, адсорбция гексана и бензола на ней происходит нелокализованно, а энергия адсорбции столь мала, что чистые теплоты адсорбции этих углеводородов отрицательны.

Авторы выражают глубокую благодарность И. В. Дрогалевой и В. П. Маринковой за приготовление и анализ образцов аэросила.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ю. И. Бабкин, В. С. Васильева и др., ДАН, **129**, 131 (1959). [2] А. В. Киселев, А. Я. Королев и др., Колл. журн., **22**, 671 (1960). [3] И. Ю. Бабкин, А. В. Киселев, ДАН, **129**, 357 (1959). [4] А. А. Исирикян, А. В. Киселев, Б. А. Фролов, ЖФХ, **33**, 389 (1959). [5] A. W. Kisselew, K. D. Schtscherbakowa, Gas-Chromatographie, 1959, Material zum 2. Symposium über Gas-Chromatographie in Böhlen, Berlin, 1959, S. 198. [6] А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, ДАН, **120**, 834 (1958). [7] T. H. Hill, J. Chem. Phys., **14**, 441 (1946). [8] S. Ross, W. Winkler, J. Coll. Sci., **10**, 319 (1955). [9] Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин и др., Колл. журн., **20**, 298 (1958). [10] А. В. Киселев, ЖФХ, **35**, № 2 (1961).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Э. ВАССЕРБЕРГ, академик А. А. БАЛАНДИН и И. Р. ДАВЫДОВА

ОБ ОБРАЗОВАНИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ РАДИКАЛОПОДОБНЫХ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФОРМ ПРИ ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

Экспериментальный материал, накопленный при изучении гетерогенных каталитических реакций, довольно давно привел многих исследователей к предположению о том, что эти процессы протекают через промежуточное образование свободных радикалов на поверхности катализатора. Это представление, которое одними из первых выдвинули Н. Д. Зелинский с сотр. [2]), в дальнейшем развивалось в работах В. В. Воеводского, Ф. Ф. Вольькенштейна и Н. Н. Семенова ([3]), Я. Т. Эйдуса ([4]), С. З. Рогинского ([5]), М. И. Темкина ([6]) и других исследователей (см. напр. ([7])). В теории каталитической гидрогенизации, предложенной одним из нас ([8]) и основанной на мультиплетной теории, была показана, исходя из кинетических данных, вероятность существования на поверхности металлов слабо связанных атомов водорода, как промежуточных форм при гидрировании.

Однако до настоящего времени, несмотря на многочисленные попытки, непосредственное экспериментальное доказательство существования свободных радикалов или подобных им образований в условиях гетерогенного катализа получить не удавалось: доводы в пользу их существования построены на косвенных данных о кинетике процессов, составе продуктов реакции и т. п.

Нами при исследовании механизма и элементарных стадий реакции дегидратации низших алифатических спиртов в адсорбированном слое при малых степенях заполнения на ряде катализаторов (окись алюминия различного способа приготовления, $Al_2O_3 + ZnO$, $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, WO_3, $MgSO_4$ и др.) были получены многочисленные кинетические данные ([9,10]), которые наиболее легко могли быть истолкованы с точки зрения представлений об образовании поверхностных радикалоподобных комплексов. В частности, нами было показано, что скорость дегидратации какого-либо спирта, например изопропилового, в адсорбционном слое на поверхности катализатора при плотности заполнения 2—4% от монослоя, может в широких пределах изменяться (обычно уменьшаться), если на поверхности также в количествах от 2 до 10—15% от монослоя присутствуют предварительно адсорбированные другие спирты (этиловый, метиловый и др.), эфиры (этиловый, диизопропиловый) или другие вещества (например, ацетон, ацетоуксусный эфир, ацетонитрил, диоксан и др.) ([11,12]). Существенно при этом, что различные предварительно адсорбированные вещества при одинаковой плотности заполнения в различной мере влияют на скорость разложения исходного спирта. Другим косвенным подтверждением образования поверхностных свободных радикалоподобных форм может служить установленный нами в условиях дегидратационного катализа факт передачи метки от меченного радиоуглеродом C^{14} диметилового эфира к немеченому этиловому или изопропиловому спирту, а также к продуктам их дегидратации ([13,14]).

Поскольку реакции дегидратации в адсорбированном слое протекают при сравнительно низких температурах (120—130° вместо 250—350° в обычных условиях), когда продолжительность жизни радикалоподобных комплексов на поверхности должна возрастать, мы предприняли попытку

непосредственно обнаружить их по характерному для ряда соединений с неспаренными электронами, в том числе для свободных органических радикалов, физическому свойству — парамагнетизму. Наличие парамагнетизма можно обнаружить, например, по ускорению пара-орто-превращения водорода в присутствии данного соединения. Впервые подобная методика обнаружения (и даже количественной оценки) концентрации свободных органических радикалов по катализируемому ими пара-орто-превращению водорода была предложена Швабом ([15]). Мы, в отличие от Шваба, предполагали исследовать таким образом не тяжелые углеводородные радикалы (типа трифенилметила) в растворах, а легкие низшие радикалоподобные образования, возникающие при дегидратации изопропилового спирта на поверхности катализатора.

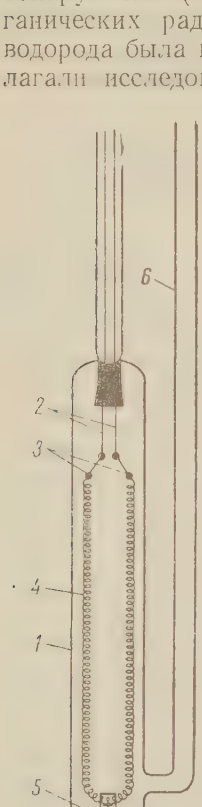


Рис. 1. Сосуд для измерения теплопроводности. *1* — корпус: стеклянная трубка (d = 12 мм, l = 100 мм); *2*— вводы из молибденовой проволоки (d = 0,5 мм); *3* — платиновая проволока (d = 0,3 мм); *4*— спираль вольфрамовая из проволоки (d = 20 μ, сопротивление ~300 ом); *5*— фиксатор для спирали — отросток капилляра с Т-образно припаянной к нему стеклянной нитью, нить припаяна ко дну сосуда; *6* — капиллярная отводная трубка

Первоначально мы собирались применить в качестве катализатора один из препаратов окиси алюминия, использованных нами в работах ([9,10]). Однако оказалось, что он сам по себе является активным катализатором реакции пара-орто-превращения водорода, причем не только при температурах проведения реакции дегидратации в монослое (120 — 150°), но и при комнатной температуре. Тогда мы выбрали сульфат магния, описанный в качестве активного катализатора дегидратации вторичных спиртов в работе ([16]) и также исследованный нами в условиях реакции в адсорбированном слое. Как оказалось, на этом катализаторе, достаточно активно проводящем реакцию дегидратации спиртов в адсорбированном слое при 150—180°, реакция пара-орто-превращения водорода совершенно не идет при температурах до 300°. Однако обнаружилось, что в условиях реакции дегидратации спирта с последующей регенерацией в атмосфере водорода при 300° катализатор частично восстанавливается с образованием сероводорода и теряет активность. (Вопрос о возможном влиянии H_2S или промежуточных продуктов восстановления мы предполагаем исследовать особо.) Поэтому в дальнейшем мы каждый опыт проводили со свежей навеской катализатора, не проводя регенерации после опытов. Катализатор готовили по способу, описанному в работе ([16]). Поверхность катализатора, определенная по методу БЭТ из изотерм низкотемпературной адсорбции азота, составляла 10—15 м²/г.

Работу производили следующим образом. В стеклянную высоковакуумную циркуляционную установку (установка была сконструирована и собрана С. Л. Киперманом и И. Р. Давыдовой и использована ими в работе по исследованию реакции пара-орто-превращения водорода на никеле ([17])) помещали образец катализатора и тщательно в течение 3 час. тренировали его при 300° и давлении порядка $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Перед каждым опытом проверялось отсутствие превращения параводорода на данном образце катализатора. Для этого над предварительно оттренированным и охлажденным до температуры опыта катализаторе проводили циркуляцию 50% смеси пара-+ ортоводорода (полученной по обычной методике десорбцией активированного угля после выдержки при температуре жидкого азо-

в течение нескольких часов), периодически отбирая пробы для контроля в сосуд для измерения теплопроводности.

В отличие от примененного в работе ([14]), в данном случае сосуд (рис. 1) представлял собой пробирку из молибденового стекла, в которой помещалась спираль из вольфрамовой проволоки $d = 20\,\mu$, имевшая сопротивление (при комнатной температуре) 300 ом.

После установления отсутствия орто-пара-превращения на катализаторе в условиях опыта катализатор опять эвакуировали до вакуума $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. и впускали пары изопропилового спирта, разбивая с помощью электромагнита ампулу с *изо*-C_3H_7OH, предварительно помещенную в установку. Наполнение ампулы спиртом производили в другой установке, также в условиях высокого вакуума, для предотвращения попадания O_2, тоже обладающего парамагнитными свойствами. Когда спирт из разбитой ампулы испарялся и пары его адсорбировались катализатором, т. е. через 20—30 сек. после разбивания ампулы, в систему впускали 50% смесь пара-+ ортоводорода и через 10—15 мин. отбирали пробу для анализа на теплопроводность. Длительность выдержки до отбора пробы была выбрана на том основании, что период полуразложения изопропилового спирта в адсорбционном слое, определенный в установке ([9]), при данных условиях составлял 5—10 мин.

Таблица 1

Влияние поверхностной каталитической реакции на пара-орто-превращение водорода

№ опыта	Колич. ката-лиз., г	Т-ра, °С	Колич. исходн. спирта, мл	Время циркуляции, мин.	Степень превращения, %
1	0	180	0,2	бескон.	0
2	0	200	0,4	»	0
3	3,3	156	0,0	»	0
	3,3	156	0,05	15	13,3
	3,3	156	0,05	бескон.	13,3
4	10,7	185	0,0	»	0
	10,7	185	0,4	15	13,5
	10,7	185	0,4	бескон.	13,5
5	11,0	187	0,0	»	0
	11,0	187	0,2	15	5,3
	11,0	187	0,2	бескон.	5,3
6	11,0	183	0	»	0
	11,0	183	0,4	15	13,2
	11,0	183	0,4	бескон.	13,2

После окончания опыта продукты реакции откачивали до установления над катализатором вакуума порядка $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст., установку вновь заполняли 50% смесью пара-+ ортоводорода и после 5 — 10-минутной циркуляции над катализатором вновь определяли теплопроводность газа, практически не отличавшуюся от исходной, что служило проверкой воспроизводимости.

В некоторых опытах, для того чтобы убедиться в отсутствии каталитического действия посторонних веществ на реакцию пара-орто-превращения водорода, к параводороду, вводимому после проведения реакции, добавляли продукты реакции, предварительно вымороженные в специальной ловушке, и циркулировали эту смесь над катализатором. Особыми опытами было также показано отсутствие влияния паров исходного спирта (в отсутствие катализатора) на реакцию пара-орто-превращения.

Сводка полученных экспериментальных данных приведена в табл. 1.

Как видно из табл. 1 и из сказанного выше, 50% смесь пара-+ ортоводорода, совершенно не претерпевающая изменения в условиях опыта в контакте с катализатором и с парами продуктов реакции, а также с парами спирта в отсутствие катализатора, испытывает заметное превращение лишь в контакте с катализатором, на котором в это время протекает каталитическая реакция дегидратации спирта. Глубина реакции пара-орто-превращения водорода составляет до 13,5% от теоретически возможной, и получаемые значения изменения сопротивления измерительной проволоки лежат далеко за пределами возможных ошибок опыта. После завершения реакции, при сохранении всех прочих условий, процесс пара-орто-превращения водорода уже не происходит.

Таким образом, результаты наших опытов могут быть истолкованы как прямое экспериментальное подтверждение реальности возникновения в ус-

ловиях гетерогенного катализа таких промежуточных соединений— мультиплетных комплексов,— которые обладают характерными для свободных радикалов парамагнитными свойствами. Это подтверждает также правомочность представлений об образовании поверхностных свободных радикалоподобных образований, использованных нами ранее для объяснения ряда особенностей кинетики элементарных процессов реакции дегидратации спиртов и эфиров в адсорбированном слое.

Подобные образования свободнорадикального типа, по-видимому, возникают и при других гетерогенно-каталитических процессах, но обнаружение их с помощью использованной нами методики оказалось возможным лишь в результате удачного сочетания катализатора и характера реакции. Применение этой методики к другим процессам встретило бы большие затруднения, так как, например, все катализаторы реакции гидро- и дегидрогенизации должны сами по себе активно катализировать реакцию пара-орто-превращения водорода, исследование реакций каталитического окисления невозможно вследствие искажающего влияния кислорода и т. п.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30 VIII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Д. Зелинский, Н. И. Шуйкин, ДАН, **3**, 225 (1934). [2] Н. Д. Зелинский, Я. Т. Эйдус, Изв. АН СССР, ОХН, **1940**, № 2, 289. [3] В. В. Воеводский, Ф. Ф. Волькенштейн, Н. Н. Семенов, Сборн. Вопр. хим. кинетики, катализа и реакцион. способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 423. [4] Я. Т. Эйдус, Н. В. Ершов, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, № 10, 1655. [5] С. З. Рогинский, Сборн. Проблемы кинетики и катализа, **10**, Изд. АН СССР, 1960, стр. 373. [6] М. И. Темкин, Сборн. Вопр. хим. кинетики, катализа и реакцион. способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 484. [7] C. Kemball, Bull. Soc. Chim. Belg., **67**, 375 (1958). [8] А. А. Баландин, ЖФХ, **31**, № 4, 745 (1957). [9] В. Э. Вассерберг, А. А. Баландин, Сборн. Проблемы кинетики и катализа, **10**, Изд. АН СССР, 1960, стр. 356. [10] В. Э. Вассерберг, А. А. Баландин и др., Докл. на VIII Менделеевск. съезде, сборн. рефератов, 1, Изд. АН СССР, 1958, стр. 174. [11] В. Э. Вассерберг, А. А. Баландин, Т. В. Георгиевская, ДАН, **133**, № 2 (1960). [12] В. Э. Вассерберг, Т. В. Георгиевская, Программа конфер. по органич. катализу, Изд. АН СССР, 1959, стр. 59. [13] В. Э. Вассерберг, А. А. Баландин, Г. И. Леви, Кинетика и катализ, **2**, № 1 (1961). [14] Г. И. Леви, В. Э. Вассерберг, Программа конфер. по органич. катализу, Изд. АН СССР, 1959, стр. 61. [15] G. M. Schwab, E. Agallidis, Zs. phys. Chem., B**41**, 59 (1938). [16] А. А. Баландин, М. Б. Турова-Поляк и др., ДАН, **114**, 773 (1957). [17] С. Л. Киперман, И. Р. Давыдова, Программа конфер. по органич. катализу, Изд. АН СССР, 1959, стр. 6.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Н. ВИЛЮНОВ

К ТЕОРИИ ЭРОЗИОННОГО ГОРЕНИЯ ПОРОХОВ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 2 VII 1960)

Известно ([1-3]), что турбулентный поток газа, протекающий над горящей поверхностью, заметно увеличивает скорость горения пороха. В настоящей заметке развивается теория этого вопроса, базирующаяся на теории стационарного горения ([4]).

Рассмотрим полубесконечную пластинку горящего пороха. Предположим, что вдали от передней кромки устанавливается асимптотический режим течения газа. Система уравнений, описывающая этот случай, такова:

$$\overline{\rho v} = m_t = \text{const}, \quad p = \text{const}; \tag{1}$$

$$\overline{\rho v}\frac{du}{dy} = \frac{d}{dy}\left[(\mu + \mu_t)\frac{d\bar{u}}{dy}\right]; \tag{2}$$

$$c\overline{\rho v}\frac{d\bar{T}}{dy} = \frac{d}{dy}\left[(\mu + \mu_t)\frac{d\bar{T}}{dy}\right] + Qf(\bar{a}, \bar{T}); \tag{3}$$

$$\overline{\rho v}\frac{d\bar{a}}{dy} = \frac{d}{dy}\left[(\mu + \mu_t)\frac{d\bar{a}}{dy}\right] - f(\bar{a}, \bar{T}). \tag{4}$$

Обозначения: m_t — массовая скорость горения в турбулентном потоке; $\bar{\rho}$ — плотность; $\bar{v}$ — проекция скорости на ось y; $\bar{u}$ — проекция скорости на ось x; μ_t — коэффициент «турбулентной» динамической вязкости; $\bar{T}$ — температура; $\bar{a}$ — относительная концентрация реагирующего вещества; Q—тепловой эффект; $f(\bar{a}, \bar{T})$ — суммарная скорость химической реакции; c — теплоемкость. Остальные обозначения совпадают с обозначениями работы ([4]).

Записывая систему (2) — (4), мы допустили, что

$$c\mu = \lambda; \quad \nu = D; \quad c\mu_t = \lambda_t; \quad \nu_t = D_t, \tag{5}$$

где λ, D, ν — соответственно молекулярные коэффициенты теплопроводности, диффузии и кинематической вязкости, а λ_t, D_t, ν_t — коэффициенты «турбулентной» теплопроводности, диффузии и кинематической вязкости. Допущения (5) общеприняты. Кроме того, в уравнении (3) пренебрегаем теплом трения по сравнению с теплом, возникающим в результате протекания химической реакции.

Система уравнений (3) и (4) имеет первый интеграл *

$$\frac{\bar{a}}{\bar{a}_{s1}} = \frac{\bar{T}_{11} - \bar{T}}{\bar{T}_{11} - \bar{T}_{su}}, \tag{6}$$

и, следовательно, приводится к одному уравнению

$$\lambda\frac{d}{dy}\left[\left(1 + \frac{\nu_t}{\nu}\right)\frac{d\bar{T}}{dy}\right] - cm_t\frac{d\bar{T}}{dy} + Q_\beta f_\beta(\bar{T}) = 0. \tag{7}$$

* В дальнейшем рассматриваются только α- и β-стадии ([4]).

α-Стадия. Предполагая, что турбулентные пульсации не проникают в жидко-вязкий слой k-фазы, для α-стадии будем иметь обычную систему уравнений. Поэтому

$$m_t = B_{\alpha t} e^{-E_\alpha / 2R\bar{T}_{su}}. \tag{8}$$

Здесь температура поверхности $\bar{T}_s$ k-фазы отмечена индексом u, который указывает, что эта температура параметрически зависит от скорости ядра потока.

Нетрудно убедиться, что эрозионное отношение $\mathscr{E}$ равно

$$\mathscr{E} = \frac{m_t}{m} = \exp\left[\frac{E_\alpha}{2R}\left(\frac{1}{\bar{T}_s} - \frac{1}{\bar{T}_{su}}\right)\right]. \tag{9}$$

β-Стадия. Интегрируя уравнение (3), получаем

$$\sigma_s = (\mu + \mu_t)\frac{d\bar{u}}{dy} - m_t\bar{u}, \tag{10}$$

где σ_s — касательное напряжение трения на горящей поверхности k-фазы. Уравнение (10) можно заменить более простым:

$$\frac{\sigma_s}{\rho_{11}} = (\nu_1 + \nu_{t1})\frac{d\bar{u}}{dy}; \quad \nu_1 = \frac{\mu}{\rho_{11}}; \quad \nu_{t1} = \frac{\mu_t}{\rho_{11}}, \tag{11}$$

в котором не учитывается перепад температур и приток массы газа с горящей поверхности k-фазы.

Принятое допущение не является грубым и имеет простое физическое объяснение. Действительно, из теории пограничного слоя известно, что приток массы газа с пористой пластинки ведет к заметному уменьшению сопротивления трения; с другой стороны, эффект охлаждения стенки, обтекаемой потоком газа, ведет к заметному увеличению сопротивления трения. Таким образом, если одновременно имеют место оба фактора — приток массы и поток тепла от газа к стенке (как при горении пороховой пластинки), то они частично компенсируют друг друга.

Вводя динамическую скорость $u_\tau = \sqrt{\sigma_s/\rho_{11}}$ и безразмерное расстояние от стенки $y^* = u_\tau y/\nu_1$, находим

$$\frac{d\,(\bar{u}/u_\tau)}{dy^*} = (1 + \nu_{t1}/\nu_1)^{-1}. \tag{12}$$

Уравнение (12) позволяет по известному профилю скоростей найти коэффициент турбулентной вязкости ν_{t1}. В работе [5] показано, что для $0 \leqslant y^* \leqslant 30$ распределение скорости подчиняется закону

$$\frac{\bar{u}}{u_\tau} = \frac{1}{\sqrt{k_1}}\,\mathrm{th}\,\sqrt{k_1}y^*, \tag{13}$$

где k_1 — постоянный коэффициент, поэтому

$$\frac{\nu_{t1}}{\nu_1} = \mathrm{sh}^2\sqrt{k_1}y^*. \tag{14}$$

Используя (14), легко находим распределение температуры в зоне прогрева β-стадии:

$$\ln\frac{\bar{T} - \bar{T}_{s1}}{\bar{T}_{su} - \bar{T}_{s1}} = \frac{cm_t}{\lambda}\frac{\nu_1}{\sqrt{k_1}u_\tau}\,\mathrm{th}\,\sqrt{k_1}y_u^*. \tag{15}$$

В частности, при малых $\sqrt{k_1}y_u^*$, $\bar{T}_{su} \to \bar{T}_s$ получается обычный профиль температур

$$\ln\frac{\bar{T} - \bar{T}_{s1}}{\bar{T}_s - \bar{T}_{s1}} = \frac{cm}{\lambda}\frac{\nu_1}{\sqrt{k_1}u_\tau}\sqrt{k_1}y_0^*. \tag{16}$$

Для зоны химической реакции β-стадии справедливо упрощенное уравнение

$$\lambda \frac{d}{dy}\left[\left(1+\frac{\nu_{t1}}{\nu_1}\right)\frac{d\bar{T}}{dy}\right] = -\,Q_\beta t_\beta(\bar{T}). \qquad (17)$$

Оставаясь в рамках допущений, использованных Я. Б. Зельдовичем и Д. А. Франк-Каменецким ([6]), можно показать, что

$$m_t^2 = \left(1+\frac{\nu_{t1}}{\nu_1}\right)\frac{2\lambda}{c\,(\bar{T}_{11}-\bar{T}_{s1})}\int\limits_{\bar{T}_{su}}^{\bar{T}_{11}} f_\beta(\bar{T})\,d\bar{T}, \qquad (18)$$

де ν_{t1}/ν_1 вычисляется в точке, соответствующей наибольшей температуре β-стадии процесса горения.

Используя (18) и подобную ей формулу из теории стационарного горения ([4]), находим:

$$\frac{m_t}{m} = \sqrt{\left(\frac{\bar{T}_{11}-\bar{T}_s}{\bar{T}_{11}-\bar{T}_{su}}\right)^{\nu_\beta}}\,\mathrm{ch}\,(\sqrt{\bar{k}_1}\,y^*_{u1}), \qquad (19)$$

де y^*_{u1} вычисляется в точке $\bar{T}_{11}$. Исключая в (19) y^*_{u1}, найдем

$$\left(\frac{m_t}{m}\right)^2 = \frac{\bar{T}_{11}-\bar{T}_s}{\bar{T}_{11}-\bar{T}_{su}} + \frac{\sqrt{\bar{k}_1}}{2\sqrt{2}}\ln\left(\frac{\bar{T}_{11}-\bar{T}_{s1}}{\bar{T}_{su}-\bar{T}_{s1}}\right)\frac{\rho_{11}u_{cp}}{m}\sqrt{\lambda_{сопр}}, \qquad (20)$$

где $u_{ср}$ — средняя по поперечному сечению скорость потока; $\lambda_{сопр}$ — коэффициент сопротивления, который в первом приближении можно найти из выражения ([7])

$$\lambda_{сопр} = 0{,}0032 + \frac{0{,}221}{\mathrm{Re}^{0{,}237}}. \qquad (21)$$

Полученные формулы (9) и (20) принципиально решают задачу эрозионного горения порохов.

На рис. 1 представлены результаты расчета примера для нитроглицеринового пороха при $\mathrm{Re} = 10^6$ для различных давлений и экспериментальные точки для этого пороха, заимствованные из работы ([3]). Как следует из графика, эрозионное отношение $\mathcal{E}$ в сильной степени зависит от скорости газового потока и давления. Если эрозионное отношение представлять не в функции скорости газового потока, а безразмерного комплекса $J = \frac{\rho_{11}u_{ср}}{m}\sqrt{\lambda_{сопр}}$, то, вероятно, многие экспериментальные результаты для различных марок порох могут быть сведены в одну универсальную кривую.

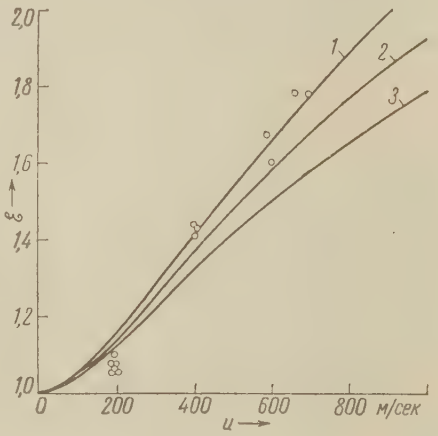


Рис. 1. *1* — p = 19,6 атм.; *2* — 44,0 атм. *3* — 71,2 атм.

Сибирский физико-технический институт
Томского государственного университета
им. В. В. Куйбышева

Поступило
23 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] L. Green, Jet Propulsion, **24**, 9 (1954). [2] L. Touchard, Mém. Artill. Franç., , 297 (1952). [3] R. N. Wimpress, Internal Ballistics of Solid Fuel Rockets, . Y., 1950. [4] В. Н. Вилюнов, ДАН, **136**, № 1 (1961). [5] W. D. Rannie, J. eronaut. Sc., **23**, № 5, 485 (1956); В. Д. Рэнни, Сборн. Механика, № 6 (40), 1956. [6] Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, **12**, 10 (1938). [7] Л. Г. Лойцянский, Аэродинамика пограничного слоя, М.—Л., 1941

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. А. ЛОВАЧЕВ

К ТЕОРИИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ В СИСТЕМАХ С НЕРАЗВЕТВЛЕННЫМИ ЦЕПНЫМИ РЕАКЦИЯМИ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 20 VII 1960)

В ([1-6]) были получены соотношения для определения скорости распространения пламени для случаев, когда коэффициенты диффузии исходных веществ равнялись коэффициенту температуропроводности; при этом концентрации исходных веществ считались линейными функциями температуры. В настоящей статье излагается решение задачи с учетом уравнения диффузии исходного вещества.

Схема модельной неразветвленной цепной реакции, в которой A — исходное вещество, P — активный центр и C — продукт реакции, принята в соответствии с ([1,3,7]), в следующем виде:

$$A \rightarrow 2P, \qquad \Phi_R = h_R R = h_R F_R(T')\, n_A; \tag{1}$$

$$P + A \rightarrow 2C + P, \qquad \Phi = hK(T')\, n_A\, n; \tag{2}$$

$$2P \rightarrow A, \qquad \Phi_W = h_W W(T')\, n^2. \tag{3}$$

Справа записаны выражения для скоростей выделения (поглощения) тепла. Здесь h_i — тепловой эффект реакции (кал/моль); R — скорость зарождения цепей (моль/см^3·сек); K и W — константы скоростей продолжения и обрыва цепей (г^2/см^3·моль·сек); n_A — концентрация A (моль/г смеси); n — концентрация P (моль/г смеси) и T' — температура (°K).

Система уравнений для ламинарного плоского пламени при заданной схеме реакции сводится к трем уравнениям:

$$\frac{d}{dx}\left(\lambda \frac{dT}{dx}\right) - Bc\frac{dT}{dx} + \Phi_R + \Phi + \Phi_W = 0, \tag{4}$$

$$\frac{d}{dx}\left(D_A \frac{dn_A}{dx}\right) - B\frac{dn_A}{dx} - Kn_A\, n - 0{,}5F_R n_A + 0{,}5\, Wn^2 = 0, \tag{5}$$

$$\frac{d}{dx}\left(D\frac{dn}{dx}\right) - B\frac{dn}{dx} + F_R n_A - Wn^2 = 0 \tag{6}$$

с граничными условиями:

$$\left.\begin{aligned} T &= 0, \quad n = n_0, \quad n_A = n_{A0}, \\ T &= T_г, \quad n = n_г, \quad n_A = n_{Aг}, \end{aligned}\right\} \qquad \frac{dT}{dx} = \frac{dn_A}{dx} = \frac{dn}{dx} = 0,$$

где $B = u\rho$; $T = T' - T_0'$; $D_A = \rho D_{PA}$; $D = \rho D_P$; x — координата (см); u — скорость потока (см/сек); ρ — плотность (г/см^3); λ — теплопроводность смеси (кал/см·сек °C); c — теплоемкость (кал/г °C); D_P и D_{PA} — коэффициенты диффузии соответственно P и A (см^2/сек). Индекс 0 относится к начальному состоянию свежей смеси ($T' = T_0'$), индекс г — к состоя

ию при температуре горения ($T' = T_г'$), а индекс m будет относиться к состоянию, отвечающему максимальному значению градиента температуры $(dT/dx)_m = p_m\,(T' = T_m)$ [1,3].

Если $\lambda = cD_A$, то, как видно из (4) и (5), n_A все равно не будет функцией только температуры. Это означает, что при протекании в пламени цепных реакций не может быть строгого подобия между концентрацией А и температурой. Прежде было показано, что во многих случаях [2] можно пренебрегать квадратичным обрывом цепей вблизи $T = T_m$ (оценка влияния W всегда может быть сделана по решению, полученному в [2] с учетом квадратичного обрыва цепей). Кроме того, всегда будет $0{,}5R_m \leqslant K_m\, n_{Am} n_m$, так как энергия активации в R значительно больше, чем энергия активации процесса продолжения (2). Поэтому же будет $|\Phi_{Rm}| \ll |\Phi_m|$, хотя $|h_R| > |h|$. Итак, получим из (4) — (6) систему уравнений, сходную с принимавшейся в [1,3,7]:

$$\frac{d}{dx}\left(\lambda \frac{dT}{dx}\right) - Bc\frac{dT}{dx} + \Phi = 0, \tag{7}$$

$$\frac{d}{dx}\left(D_A \frac{dn_A}{dx}\right) - B\frac{dn_A}{dx} - Kn_A\, n = 0, \tag{8}$$

$$\frac{d}{dx}\left(D\frac{dn}{dx}\right) - B\frac{dn}{dx} + F_R n_A = 0. \tag{9}$$

На основании ранее разработанного метода приближенного решения уравнений диффузии [1-3] концентрации А и Р при температуре $T = T_m$ могут быть записаны в следующем виде:

$$n_{Am} = t_A\omega_A - K_m N_A n_{Am} n_m, \tag{10}$$

$$n_m = t\omega + F_{Rm} N n_{Am}, \tag{11}$$

где $t = n_0 + lT_m$; $t_A = n_{A0} + l_A T_m$, $l = (n_г - n_0)/T_г$, $l_A = (n_{Aг} - n_{A0})/T_г$, $\omega = 1 - 2q/\varkappa$, $\omega_A = 1 + 2q_A/\varkappa_A$, $\varkappa = c_0 D_0/\lambda_0$, $\varkappa_A = c_0 D_{A0}/\lambda_0$, $D_0 = D_m q$, $D_{A0} = D_{Am} q_A$, $q = \frac{\mu_0}{\mu_m}\left(\frac{T_0'}{T_m'}\right)^{a-1}$ при $D_P \sim (T')^a$, $q_A = \frac{\mu_0}{\mu_m}\left(\frac{T_0'}{T_m'}\right)^{a_A-1}$ при $D_{PA} \sim (T')^{a_A}$, $N = r/2D_m p_m^2$, $N_A = r/2D_{Am} p_m^2$, $r = T_m(T_г - T_m)$ и $T_m = 0{,}5\,T_г$.

Решая (10) и (11), найдем выражение

$$n_{Am} = \frac{(1 + t\omega K_m N_A)}{2F_{Rm} K_m N N_A}\left[\sqrt{1 + \frac{4t_A\omega_A F_{Rm} K_m N N_A}{(1 + t\omega K_m N_A)^2}} - 1\right], \tag{12}$$

после подстановки которого в (11) определим n_m.

Можно показать на основании предыдущих результатов [2,8], что выражение $t\omega K_m N_A \cong 2q_A/\xi\varkappa_A$, где ξ — коэффициент, учитывающий влияние скорости зарождения цепей [8]. При $\lambda = cD_A$ и $t_A h = c_m T_m$ равенство будет точным. Так как это равенство необходимо лишь для грубой оценки, то им можно пользоваться и при $\lambda \neq cD_A$. Полагая, что дробь под радикалом (12) меньше единицы, и используя приведенное равенство, получим

$$\frac{4t_A\omega_A D_{Am}(2q_A)^2}{(t\omega)^2 D_m(\varkappa_A + 2q_A)^2}\frac{F_{Rm}}{K_m} < 1. \tag{13}$$

Если неравенство (13) удовлетворяется, то можно радикал в (12) разложить в ряд и получить для n_{Am} простое соотношение:

$$n_{Am} = \frac{t_A\omega_A}{(1 + t\omega K_m N_A)}. \tag{14}$$

Подставляя (14) в (11), найдем

$$n_m = t\omega\left[1 + \frac{t_A\omega_A F_{Rm} N}{t\omega\,(1+t\omega K_m N_A)}\right]. \qquad (15)$$

Дробь в квадратных скобках (15) того же порядка, что и дробь под радикалом в (12), но в (15) дробь суммируется с единицей, и поэтому требование к ее малости должно быть более жестким. Если дробь равна единице, то при допущении, что $F_{Rm} \cong 0$, ошибка в n_{Am} по (14) составит 18%, а ошибка в n_m по (15) достигнет при тех же условиях 50%.

Подставляя (14) и (15) в (7) и считая, что $F_{Rm} = 0$, найдем при $T = T_m$ после преобразований

$$p_m^2 = \frac{1}{c_m\eta}\,t\omega K_m\left[ht_A + \frac{2q_A}{\varkappa_A}(ht_A - c_m T_m)\right]. \qquad (16)$$

Подставляя (14) и (15) в (7) при $T = T_m$, но при $F_{Rm} \neq 0$, получим

$$c_m\eta\, p_m^4 - t\omega\,(ht_A\omega_A - 2c_m\eta\delta_A)p_m^2 - hK_m(t_A\omega_A)^2\,\delta F_{Rm} - \\ - K_m^2\,(t\omega)^2\delta_A\,(ht_A\omega_A - c_m\eta\delta_A) = 0, \qquad (17)$$

где $\eta = 4\lambda_0/c_0 T_m$, $\delta_A = r/2D_{Am}$ и $\delta = r/2D_m$.

Скорость распространения пламени определяется соотношением [1,3]

$$u_0 = \frac{1}{\rho_0}\,\eta p_m, \qquad (18)$$

где p_m находится по (16) или (17). Если вместо соотношения (14) необходимо пользоваться соотношением (12), то следует (12) и (11) подставить в (7) при $T = T_m$. Из полученного уравнения можно будет определить p_m для (18).

Подставляя (16) в (18), получим окончательное соотношение для определения скорости распространения пламени

$$u_0 = \varphi\,\frac{1}{\rho_0}\sqrt{\frac{n_r Q_m' \rho_m D_{Pm}}{2c_m T_r}}, \qquad (19)$$

где $\varphi = 2\sqrt{\frac{2q}{\varkappa}\left(1 - \frac{2q}{\varkappa}\right)}$; $Q_m' = Q_m\left[1 + \frac{2q_A}{\varkappa_A}\left(1 - \frac{c_m T_m}{ht_A}\right)\right]$; $Q_m = hK_m' t_A$;

при $n_{Ar} = 0$ $t_A = n_{A0}/2$. Это соотношение при $c_m T_m = ht_A$ будет совпадать с теми соотношениями, которые в [1-3] были получены при условии, что $n_{Am} = t_A$.

Распределение концентраций в зависимости от температуры в соответствии с (14) и (15) согласно [1,3] будет определяться по

$$n_A(T) = \frac{(n_{A0} + l_A T) - \frac{\eta l_A}{2D_{Am}}(T_r - T)T}{1 + \frac{K_m}{2D_{Am}p_m^2}\left[(n_0 + lT) - \frac{\eta l}{2D_m}(T_r - T)\,T\right](T_r - T)\,T}, \qquad (20)$$

$$n(T) = (n_0 + lT) - \frac{\eta l}{2D_m}(T_r - T)\,T + F_{Rm}\,\frac{(T_r - T)\,T}{2D_m p_m^2}\,n_A(T), \qquad (21)$$

где p_m находится по (16) или (17).

Если влияние R на u_0 пренебрежимо мало, то $\xi = 1$, и при $c_m T_m = ht_A$ $t\omega K_m N_A = 2q_A/\varkappa_A$. При этом, так как $\omega_A = 1 + 2q_A/\varkappa_A$, из (14) получим, что $n_{Am} = t_A$. Это означает, что, независимо от величины коэффициента диффузии исходного вещества А, его концентрация при температуре T_m равна той концентрации, которая получается при $\lambda = cD_A$. Изменение величины D_A будет проявляться лишь в некоторой деформации зависимости $n_A(T)$ по сравнению со случаем, когда $\lambda = cD_A$, и поэтому будет оказывать весьма малое влияние на величину скорости распространения пламени.

ля иллюстрации этого обстоятельства были выполнены численные расчеты
а примере пламени распада гидразина, которое исследовалось в ([1],[3],[7]).
се исходные данные для пламени с температурой горения $T_г = 1950°$ К
ыли приняты по ([7]) и приводились также в ([3]).

На рис. 1 приводятся зависимости концентрации исходного вещества от температуры. Начальная концентрация $n_{A0} = 0{,}972$ г/г смеси, а концентрация при температуре горения $n_{Aг} = 0$. Зависимость *1* отвечает случаю $\lambda = cD_A$ и является точным решением. Зависимость *2* соответствует также $\lambda = cD_A$, но вычислена по приближенному решению (20), полученному в результате решения системы уравнений (7)— (9). Сравнение зависимостей *1* и *2* показывает, что приближенное решение (20) дает $n_A(T)$, практически совпадающую с точной зависимостью. Это означает, что в системах с неразветвленными цепными реакциями при решении задач о распространении пламени можно приближенно считать, что концентрации исходных веществ являются линейными функциями температуры, не допуская при этом сколько-нибудь заметных ошибок в конечных результатах. Такое предположение, которое использовалось в предыдущих работах ([1–6],[8]), значительно упрощает решение указанной задачи.

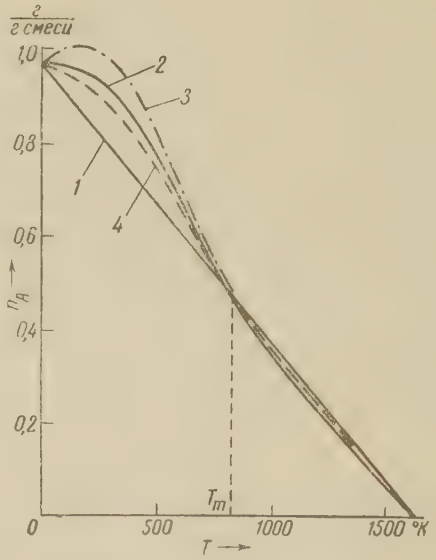


Рис. 1. Зависимость концентрации n_A исходного вещества A (в г/г смеси) от температуры в пламени распада гидразина: *1* — точное решение при $\lambda = c(D_A)_1$; *2*— по приближенному решению (20) при $\lambda = c(D_A)_2 = c(D_A)_1$; *3* — по соотношению (20) при $(D_A)_3 = (D_A)_1/1{,}5$; *4*—по соотношению (20) при $(D_A)_4 = 1{,}5\,(D_A)_1$

Сравнение зависимостей *3* и *4* с зависимостью *2* (рис. 1) позволяет сделать вывод о том, что величина коэффициента диффузии исходного вещества в обычных условиях не оказывает сколько-нибудь существенного влияния на величину скорости распространения пламени в системах с неразветвленными цепными реакциями. При $T = T_m$ зависимости $n_A(T)$ при всех D_A сходятся в одну точку. Однако строго это схождение, как видно из соотношений (16) и (14), будет иметь место только при $c_m T_m = ht_A$, т. е. в тех случаях, когда диссоциация продуктов сгорания не приводит к практически ощутимому снижению температуры горения. При заметной диссоциации даже при $\lambda = cD_A$ строго не может быть подобия между температурой и концентрацией исходного вещества.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
18 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. А. Ловачев, ДАН, **120**, № 6, 1287 (1958). [2] Л. А. Ловачев, ДАН, **3**, № 3, 501 (1958). [3] Л. А. Ловачев, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, № 10, 1740. [4] Л. А. Ловачев, ДАН, **124**, № 6, 1271 (1959). [5] Л. А. Ловачев, ДАН, **125**, № 1, 129 (1959). [6] Л. А. Ловачев, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, № 6, 1022. [7] D. B. Spalding, Phil. Trans. Roy. Soc. London, A**249**, № 957, 1 (1956). [8] Л. А. Ловачев, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, № 3, 442.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. МУСИХИН и О. А. ЕСИН

КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ ИОНОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ШЛАКАХ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 20 VII 1960)

Катодное осаждение различных элементов из расплавленных шлаков сопровождается концентрационной поляризацией ([1]). Это позволяет использовать осциллографию при заданной силе тока ([2-5]) для определения коэффициентов диффузии (D) ионов в жидких шлаках. При плотности тока (i) больше предельной концентрация (C_0) восстанавливающегося вещества у катода быстро уменьшается и через определенное время (t_0) становится равной нулю, что вызывает скачок электродного потенциала. По экспериментально найденному значению t_0 при выбранных C_0 и i рассчитывают величину D по формуле ([2]):

$$D = \frac{4i^2 t_0}{\pi C_0^2 n^2 F^2}, \qquad (1)$$

в которой n — число электронов в элементарном акте разряда, а F — постоянная Фарадея.

Исследуемые шлаки, электролизер и электроды были такими же, как в предыдущей работе ([6]). Изменение потенциала электрода со временем регистрировалось с помощью шлейфного осциллографа при нескольких скоростях движения фотопленки. На осциллограф подавался усиленный сигнал. Усилитель, собранный на лампах 6Н9 и 6Г7 по схеме мостика, позволял предварительно компенсировать падение напряжения, вызванного омическим сопротивлением ячейки, и записывать поляризацию электрода. Для определения размеров поверхности работающего катода (жидкая медь) проводились рентгеносъемки его в контакте с изученными шлаками при различных температурах (1350—1550°С) и плотностях тока (0,13—0,40 а/см²). Оказалось, что мениск имеет форму полусферы, радиус которой близок таковому для трубки (3,25 мм). Рабочая площадь катода изменялась условиями сравнительно мало, от 0,60 до 0,66 см², и составляла в среднем 0,63 см².

Чтобы рассчитать значения C_0 (г-ион/см³) по атомным процентам (2% добавки, измерялась плотность расплавов, служивших полярографическим фоном. Найденные при этом величины находились в удовлетворительном согласии с имеющимися в литературе ([7]).

Результаты измерений коэффициентов диффузии ионов железа, кобальта, кремния, ниобия, ванадия, титана и циркония в алюминатном шлаке (45% CaO, 47% Al_2O_3, 6% MgO и 2% B_2O_3), а также ионов никеля, железа, ванадия и ниобия в силикатном расплаве (40% CaO, 40% SiO_2 и 20% Al_2O_3) представлены на рис. 1 в координатах $\lg D$, $1/T$. К сожалению, в литературе отсутствуют данные для сопоставления, за исключением величин D_{Fe} в силикатном шлаке, полученных методом радиоактивных индикаторов ([8]). Как следует из табл. 1, оба метода измерения дают близкие значения D_{Fe}.

Рис. 1 показывает, что в каждом шлаке ионы делятся четко на две группы. Коэффициент диффузии модификаторов (1-я группа — Fe, Co, Ni) при 1450° приблизительно в 20 раз больше, чем у сеткообразующих элементов

Таблица 1

Коэффициенты диффузии ($см^2 \cdot сек^{-1}$) ионов железа и кальция, найденные различными экспериментальными методами

Т-ра, °С	D_{Fe}	D_{Fe}[8]	D_{Ca}[8]	D_{Ca}[9,10]
1360	$2{,}2 \cdot 10^{-6}$	—	—	$3{,}5 \cdot 10^{-7}$(1350°)
1400	$2{,}7 \cdot 10^{-6}$	$1{,}1 - 1{,}9 \cdot 10^{-6}$	$0{,}7 - 1{,}3 \cdot 10^{-6}$	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$(1430°)
1460	$4{,}2 \cdot 10^{-6}$	—	—	$9{,}6 \cdot 10^{-6}$(1450°)
1500	$5{,}1 \cdot 10^{-6}$	$2{,}1 \cdot 10^{-6}$	$1{,}8 \cdot 10^{-6}$	$2 - 12 \cdot 10^{-6}$
1510	$6{,}6 \cdot 10^{-6}$	$5{,}0 \cdot 10^{-6}$	$4{,}0 \cdot 10^{-6}$	$3{,}4 \cdot 10^{-6}$(1540°)

-я группа — Si, Nb, V, Ti, Zr). К первым принадлежит, как известно, кже и кальций. В соответствии с этим величины D_{Ca}, найденные другим етодом ([8-10]), близки к таковым для железа (D_{Fe}).

Как видно из рис. 1, зависимость коэффициента диффузии от температуры писывается уравнением:

$$D = D^0 e^{-E/RT}. \qquad (2)$$

ри этом все значения D для каждой группы ионов укладываются для дан- ого шлака примерно на одной прямой. По-видимому, это связано с тем, что оны 1-й группы занимают етраэдрические полости, бразованные анионами ки- орода, а ионы 2-й груп- ы — тетраэдрические. По- кольку в данном шлаке едние расстояния между ответствующими полостя- и и энергетический барь- , разделяющий послед- ие, одного порядка, сле- ует ожидать близости ко- ффициентов диффузии у онов каждой из групп. сего, таким образом, име- ся четыре прямых $\lg D, 1/T$), по две парал- ельных для соответствую- его расплава. При этом едняя энергия актива- ии (E) для обеих групп онов у силикатного шлака ежит в пределах 37 — ккал/г-ион, а у алюми- атных 47—48 ккал/г-ион.

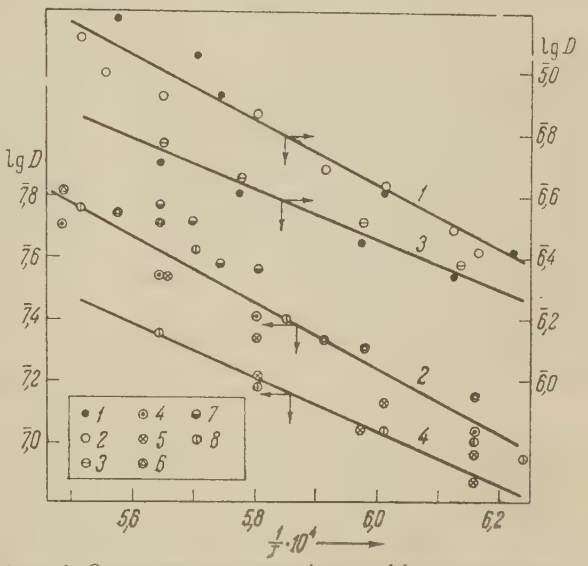


Рис. 1. Зависимость логарифма коэффициентов диффузии ($\lg D$) для различных ионов в жидких шлаках от $1/T$. *1* — для диффузии Fe, *2* — Co, *3* — Ni, *4* — Si, *5* —V, *6* — Ti, *7* — Zr, *8* — Nb.

ильное возрастание величины E обусловлено, вероятно, большей проч- остью связей между частицами алюминатного расплава, что подтвержда- ся повышенными значениями поверхностного натяжения этих шлаков по авнению с силикатными ([7,11]).

Несмотря на это коэффициенты диффузии в алюминатном (I) расплаве евосходят таковые у силикатного (II) ($D_I > D_{II}$), что особенно резко ска- ывается на величинах D^0 для 1-й и 2-й групп ионов: $D_{I,1} = 4{,}85$; $D_{I,2} = 0{,}49$; $D_{II,1} = 0{,}23$ и $D_{II,2} = 0{,}014$.

Согласно теории абсолютных скоростей реакций ([12])

$$D^0 = e\lambda^2 \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R}, \qquad (3)$$

где λ — расстояние между соседними положениями равновесия диффунди рующей частицы, k и h — постоянные Больцмана и Планка, а ΔS^* — энт ропия активации.

Если допустить применимость уравнения (3) к обеим группам ионов произведения

$$\lambda_{i,\,j} e^{\Delta S^*_{ij}/2R} = \Pi_{ij}$$

составят $\Pi_{I,\,1} = 22{,}2$ Å, $\Pi_{I,\,2} = 7{,}0$ Å, $\Pi_{II,\,1} = 4{,}8$ Å и $\Pi_{II,\,2} = 1{,}2$ Å. Хот расстояние λ в алюминатном шлаке больше чем в силикатном, но оно вря ли превышает 3—4 Å ([13,14]). Поэтому высокие значения произведений дл алюминатного расплава обусловлены, вероятно, большей энтропией акти вации ($\Delta S^*_I > \Delta S^*_{II}$).

Однако различием в величинах ΔS^* у 1-й и 2-й групп ионов ($\Delta S^*_{i,\,1} > \Delta S^*_{i,\,2}$ нельзя объяснить наблюдаемого неравенства соответствующих им произ ведений ($\Pi_{i,\,1} > \Pi_{i,\,2}$). Дело в том, что ионы 1-й группы, переходя из одно октаэдрической полости в другую, оказываются в районе тетраэдрическо пустоты, где число соседей меньше. Это снижает термодинамическую вероят ность переходного состояния. Напротив, ионы 2-й группы, покидая устой чивое состояние в тетраэдрической полости, попадают временно в октаэдри ческую координацию с большим числом соседей, что увеличивает число воз можных способов осуществления переходного состояния. В связи с этим следует ожидать обратного соотношения для энтропий активации, т. е $\Delta S^*_{i,\,1} > \Delta S_{i,\,2}$.

По-видимому, малые сеткообразующие катионы двигаются вместе с большим анионом кислорода ([6]). В этом случае их диффузия определяетс перемещением относительно мелких ([12]) катионов модификаторов, а крупны комплексы сеткообразующего иона с анионом кислорода лишь занимаю освободившиеся места. Естественно, что величина такого перемещения не велика (0,6—0,7 Å) по сравнению с переходом (2,7—3,5 Å) иона модификато ра из одного положения равновесия в другое. Это и обусловливает меньше значение D^0_2 по сравнению с D^0_1.

Институт металлургии
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило
9 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] О. А. Есин, Тр. 4 совещ. по электрохимии, Изд. АН СССР, 1959, стр. 311 [2] А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетик электродных процессов, М., 1952, стр. 91. [3] H. Sand, Phil. Mag., **1**, 45 (1901) [4] M. Stackelberg, M. Pilgram, V. Toome, Zs. Elektrochem., **57**, 342 (1953) [5] Г. А. Емельяненко, Е. Я. Байбарова, Укр. хим. журн., **25**, № 5, 591 (1959). [6] В. И. Мусихин, О. А. Есин, Изв. Высш. уч. зав., Черная металлургия № 12, 3 (1959). [7] Е. В. Ермолаева, Огнеупоры, № 5, 221 (1955). [8] Е. С. Воронцов, О. А. Есин, Тр. Всесоюзн. конфер. по применению радиоактивных и ста бильных изотопов в народном хозяйстве и науке, Металлургия и металловедение, Изд АН СССР, 1958, стр. 29. [9] H. Towers, M. Paris, J. Chipman, J. Metals, 5 № 11, 1455 (1953). [10] H. Towers, J. Chipman, J. Metals, **9**, № 6, 769 (1957) [11] С. И. Попель, О. А. Есин, ЖНХ, **2**, № 3, 632 (1957). [12] С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, 1948, стр. 497 501. [13] J. O'M. Bockris, J. A. Kitchener et al., Trans. Farad. Soc., **48** № 1, 75 (1952). [14] О. Гассель, Кристаллохимия, Л., 1936, стр. 30.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. А. САФАРОВ, А. И. ЧЕРНОВА и М. А. ПРОСКУРНИН

О ДЕЙСТВИИ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ТИОФЕНА

(Представлено академиком С. С. Медведевым 7 VII 1960)

В настоящее время очень большой интерес вызывают реакции взаимодействия органических веществ с продуктами радиолиза воды. Однако число исследуемых систем все еще весьма ограничено. В частности, никем не изучалась возможность радиолитического окисления в присутствии воды гетероциклических соединений, например, тиофенового ряда. Эти процессы очень интересны тем, что оксипроизводные тиофенового ряда обычным методом окисления получены быть не могут. Поэтому прямой синтез их радиационно-химическим путем имеет практическую перспективу.

Авторы настоящего сообщения изучали действие излучения на растворы тиофена в воде, насыщенные кислородом, с целью выяснения направленности процесса окисления и возможности образования окситиофена — тиенола. При этом изучено влияние на этот процесс ряда факторов: концентрации растворенных продуктов, pH среды и некоторых других.

Для облучения использовали источник, эквивалентный 50 г Ra. Мощность дозы варьировали от 0,5 до $1{,}1 \cdot 10^{15}$ эв/мл·сек. Облучение проводили в стеклянных ампулах. При работе с повышенным давлением кислорода использовали стальные ампулы, имеющие стеклянный вкладыш. Смесь тиофена с водой готовили перемешиванием 0,1 мл тиофена со 100 мл воды, насыщенной кислородом. Концентрация тиофена в такой смеси соответствует $1{,}265 \cdot 10^{-2}$ М/л. Растворы, содержащие тиофен в более низкой концентрации, готовили путем разбавления.

Для идентификации образующихся продуктов были применены колориметрический и спектрофотометрический методы. Колориметрический метод основан на сочетании тиенола, образование которого предполагалось, с паронитроанилином или с сульфаниловой кислотой. Оба сочетания показали наличие в облученных растворах соединения, дающего с этими веществами окраску, характерную для фенольных соединений ($\lambda_{макс} = 520$ мμ) ([1]). Спектрофотометрический метод, использованный в работе, основан на снятии спектров поглощения в ультрафиолетовой области. Для этой цели применяли спектрофотометр СФ-4.

На рис. 1 приведены спектры поглощения исходного (*1*) и облученного (*2*) водного раствора тиофена. Видно, что в облученном растворе появляется продукт, поглощающий ультрафиолетовые лучи с большей длиной волны, чем тиофен. Следует отметить при этом, что положение максимума поглощения зависит от pH облучаемого раствора и сдвигается от значения 256 мμ в кислых до 268 мμ в щелочных растворах. Там же приводится зависимость поглощения α-окситиофена в воде от длины волны света рис. 1, *3*, построенная на основании литературных данных ([2]). Очевидно, имеет смысл сравнивать только правые части спектра (кривые *2* и *3*), так как при длинах волн ниже 258 мμ в облученном растворе поглощается оставшийся тиофен.

Сравнение и качественные реакции дают основание считать, что одним из главных продуктов окисления тиофена является тиенол. Получение более

размытого пика при облучении можно объяснить существованием тиенола в двух таутомерных формах.

На рис. 2 приведены зависимости оптической плотности облучавшегося раствора при 260 мμ от дозы облучения для растворов с различной исходной

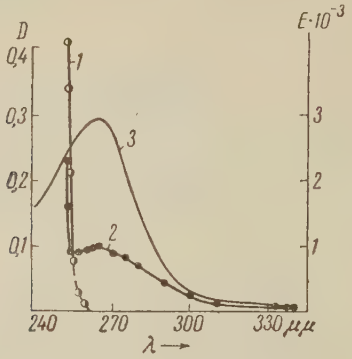


Рис. 1

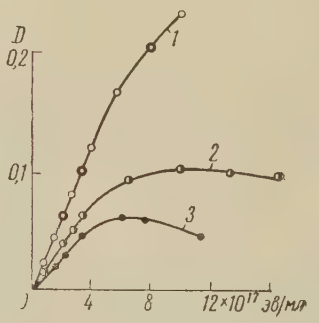


Рис. 2

Рис. 1. Спектры поглощения водных растворов тиофена. *1* — до облучения, *2* — после облучения, *3* — зависимость коэффициента экстинкции α-окситиофена от длины волны

Рис. 2. Нарастание оптической плотности раствора тиофена в 0,8N H_2SO_4 при $\lambda = 260$ мμ в зависимости от дозы облучения: *1*, жирные точки — $1{,}2 \cdot 10^{-2} M$ тиофена, светлые точки — то же под давлением кислорода в 25 атм. *2* — $1{,}26 \cdot 10^{-4} M$; *3* — $0{,}52 \cdot 10^{-5}$ M раствора тиофена в 0,8 N H_2SO_4

концентрацией тиофена. С увеличением дозы оптическая плотность раствора возрастает, однако радиационно-химический выход образования тиенола довольно быстро падает. Проведение опытов при повышенном давлении кислорода (до 25 атм.) показало, что снижение выхода не связано с истощением растворенного кислорода (см. рис. 2, *1*), а связано, по-видимому, с реакциями превращения образовавшегося продукта, идущими с заметной скоростью в подкисленных растворах. При проведении опытов в нейтральной среде выход начинает падать при значительно более высоких дозах. В этом случае давление кислорода значительно увеличивает прямолинейный участок.

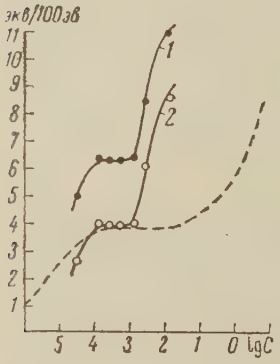


Рис. 3. Зависимость выхода тиенола от концентрации тиофена в облучаемом растворе 0,8 N H_2SO_4. *1* — E (мол/см) $= 2{,}83 \cdot 10^3$, *2* — совмещение *1* с теоретической (нанесена штрихами)

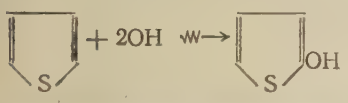
Установлено, что начальная величина выхода образования тиенола зависит от исходной концентрации тиофена в растворе (см., например, кривые *2* и *3* на рис. 2 и кривую *1* на рис. 3).

Для расчета радиационно-химических выходов * окисления тисфена пользовались молярной экстинкцией α-окситисфена. Как видно из рис. 3, кривая *1* построенная в результате такой оценки, имеет типичную форму концентрационной зависимости выхода превращения растворенного вещества (3) (см. пунктир на рис. 3), но расположена выше. При внесении соответствующей поправки кривые легко совмещаются. Для этой цели все значения выходов тиенола, полученные по первому способу, достаточно было уменьшить в 1,55 раза, такая проверка полученных результатов дает основание считать, что выход образования тиенола оценен

* Выход рассчитывался по начальному участку кривой зависимости накопления тиенола от дозы (в интервале от 1÷10000 г).

вольно точно, лишь с небольшим завышением против истинного значе-
я. При рассмотрении кривых *2* и *3* (рис. 2) легко рассчитать, что про-
нт превращения тиофена в окситиофен значителен, он соответствует 50%
первому способу оценки и 30% по второму.

В отношении механизма окисления тиофена в его водном растворе можно
едположить, что тиенол, как и продукт окисления бензола ([4,5]), образует-
при взаимодействии тиофена с гидро-
ильными радикалами по брутто-реак-
и:



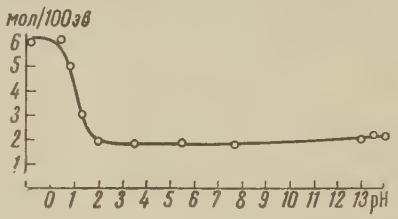


Рис. 4. Зависимость выхода окисления тиофена от pH облучаемого раствора

олученная нами зависимость величины
хода окисления тиофена от pH среды
м. рис. 4) соответствует той же зависи-
сти у бензола ([6]), что подтверждает
одство механизмов окисления в обоих
учаях. В пользу этого механизма сви-
тельствует также характер влияния конкурирующих акцепторов OH-ра-
калов. Установлено, например, что введение глицерина в раствор тио-
на в концентрации 0,5 *N* приводит к полному прекращению образования
енола.

Полученные с помощью описанных выше способов оценки концентрации
разующегося тиенола цифры выходов достигают в благоприятных усло-
ях 8 экв/100 эв. Они соответствуют, очевидно, высокой степени участия
диализованных молекул воды в процессах окисления по нецепному ме-
низму.

Физико-химический институт
им. Карпова
Институт химии
Академии наук АзССР

Поступило
4 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] F. Shell, C. Shell, Analist, 2, 1937. [2] Ch. D. Hurd, K. L. Krenz, J. Am. em. Soc., **72**, № 12, 5543 (1950). [3] М. А. Проскурнин, В. Д. Орехов, И. Чернова, Докл. на Ташкентской конфер. по использованию атомной энергии мирных целях, 1959. [4] М. А. Проскурнин, Е. В. Барелко, Сборн. работ радиационной химии, М., 1955. [5] Е. В. Барелко, Л. И. Карташева и др., . 1-го Всесоюзн. совещ. по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1958, стр. 89. G. Stein, J. Weiss, J. Chem. Soc., **1949**, 3245.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. С. ЦИКЛИС и Ю. Н. ВАСИЛЬЕВ*

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ НА ГРАНИЦЕ МЕЖДУ ДВУМЯ ГАЗОВЫМИ ФАЗАМИ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 18 VII 1960)

В настоящее время нет сомнений в существовании равновесия газ — газ ([1,2]). Данная работа была поставлена с целью дальнейшего изучения этого интересного явления, а именно измерения поверхностного натяжения на границе между двумя газовыми фазами.

Объектом исследования была выбрана система гелий — этилен ([3]). Измерение поверхностного натяжения выполнено методом капиллярного поднятия ([4,5]). Принцип метода состоит в измерении разности высот Δh столбов фазы в капиллярах радиусов R_1 и R_2. Если угол смачивания θ стенки капилляра тяжелой фазой равен нулю, а R_1 и R_2 малы, то

$$\sigma_2 = \frac{\Delta h}{1/R_1 - 1/R_2} \frac{1}{2} g(\rho' - \rho''), \qquad (1)$$

где ρ' и ρ'' — плотности фаз и g — ускорение силы тяжести.

Мы измерили плотности фаз в системе гелий — этилен методом, предложенным ранее ([6]). В аппарат высокого давления вводили гелий и этилен, создавали условия, при которых смесь расслаивалась; перемешивали фазы электромагнитной мешалкой и отбирали верхнюю фазу на анализ при постоянном давлении. Определив состав фазы по ее молекулярному весу, выпускали в калиброванные емкости часть этой фазы, вводя одновременно в аппарат калиброванным прессом такое количество ртути, чтобы давление оставалось постоянным. Зная количество поданной ртути и отобранной фазы, определяли плотность последней. Далее выпускали из аппарата всю верхнюю фазу и проделывали аналогичную операцию с нижней фазой.

Таблица 1

Плотности и составы фаз в системе [гелий]—[этилен] (ρ'' и ρ' — плотности легкой и тяжелой фаз; N_2'' и N_2' — мольные проценты этилена в легкой и тяжелой фазах)

p, $\frac{кг}{см^2}$	N_2''	ρ'', г/см³	N_2'	ρ', г/см³	p, $\frac{кг}{см^2}$	N_2''	ρ'', г/см³	N_2'	ρ', г/см³
При 13°					При 16°				
220	57,8		80,5		300	50,4	0,211	76,0	0,323
280	37,5	0,142	79,3	0,327	420	29,5	0,166	73,0	0,349
360	35,4	0,153	76,6	0,350	500	27,5	0,168	73,0	0,391
400	33,6		71,8		600	18,0		70,0	
420	30,4	0,158			680	20,0	0,186	69,0	0,394
550	23,5	0,164	69,7	0,410	При 18°				
660	20,0	0,173	71,8	0,406	400	40,4	0,212	65,5	0,299
					490	28,8	0,180	68,0	0,363
					620	23,1	0,174	66,0	0,385
					720	20,8	0,184	65,9	0,388

Полученные данные о составе и плотностях фаз в исследованной системе приведены в табл. 1. Составы фаз при 16° несколько отличаются от приведенных в работе ([3]), однако следует предпочесть более поздние данные, полученные при интенсивном перемешивании фаз.

* В экспериментальной части работы принимала участие А. Н. Кофман.

Капиллярное поднятие определяли на установке (рис. 1), состоявшей из колонки высокого давления *1*, находившейся в термостате. В колонке против окон *2* помещены капилляры *3*, укрепленные на рамке *4*; за капиллярами находилось матовое стекло 7. При движении рамки, соединенной с якорем электромагнитной мешалки *5*, происходило перемешивание фаз как внутри сосуда, так и внутри самих капилляров.

В установку подавали гелий и этилен с таким расчетом, чтобы получить смесь заданного состава, и нагнетали прессом ртуть в сосуд *6*, сжимая смесь до необходимого давления. Количество смеси выбирали так, чтобы уровень раздела фаз находился против смотровых окон и при этом концы капилляров были погружены в тяжелую фазу.

Высоту поднятия тяжелой фазы в капиллярах разного диаметра (от 0,2 до 0,6 мм) измеряли катетометром КМ-6 с точностью до 0,005 мм. Поместив в рамку три капилляра разных диаметров, мы получили возможность определять в одном опыте три разности уровней.

Для исследования были применены: гелий чистотой 99,6% и этилен, очищенный методом образования комплекса с полухлористой медью ([7]). Результаты измерения $\left(\text{капиллярная постоянная } a^2 = \frac{\Delta h}{1/R_1 - 1/R_2}\right)$ представлены в табл. 2.

Таблица 2

Капиллярная постоянная a^2 в системе гелий — этилен

p, кГ/см²	$a^2 \cdot 10^5$, см²	p, кГ/см²	$a^2 \cdot 10^5$, см²
При 13°		При 16°	
227	48,0	415	54,0
300	49,0	450	104,0
310	105	480	104
355	129	520	207
380	150	550	256
400	196	590	315
415	205	650	410
480	284	680	446
520	344	При 18°	
535	354	490	51,6
600	470	505	66,0
635	550	575	140
665	592	610	207
		655	267
		720	362

Таблица 3

Поверхностное натяжение в системе гелий — этилен (интерполированные данные)

p, кГ/см²	σ, эрг/см²	p, кГ/см²	σ, эрг/см²
При 13°		При 16°	
280	0,055	420	0,050
300	0,070	450	0,105
350	0,125	480	0,255
400	0,190	500	0,195
450	0,275	550	0,280
500	0,360	600	0,355
550	0,460	650	0,420
600	0,561	680	0,440
650	0,654	При 18°	
		490	0,045
		500	0,055
		550	0,110
		600	0,190
		650	0,270
		720	0,355

Для определения угла смачивания мы сфотографировали при различных давлениях и температурах капилляры, погруженные в тяжелую фазу, и при рассмотрении увеличенных изображений капилляров установили, что он равен нулю. Данные о поверхностном натяжении, рассчитанные по выражению (1), приведены в табл. 3 и на рис. 2.

Оценка ошибок измерений величин, входящих в (1), показала, что суммарная максимальная относительная ошибка измерения поверхностного натяжения с учетом точности измерения давления и температуры $\sim 5\%$.

Можно предположить, что кривые в координатах $\sigma - p$ приближаются к оси абсцисс с горизонтальной касательной, а поверхностное натяжение становится равным нулю в критической точке (рис. 2).

Согласно Гиббсу ([8]), адсорбция на границе раздела сосуществующих фаз может быть выражена уравнением

$$\Gamma_{2\,(1)} = -\left(\partial\sigma/\partial\mu_2\right)_{\text{сосущ. } T}; \qquad (2)$$

здесь μ_2 — химический потенциал компонента 2; $\Gamma_{2(1)}$ — избыток молей 2-го компонента, отнесенный к единице площади поверхностного слоя, по сравнению с тем числом молей, которое должно было быть на поверхности, если бы концентрация компонента в объеме фазы не изменялась вплоть до гео-

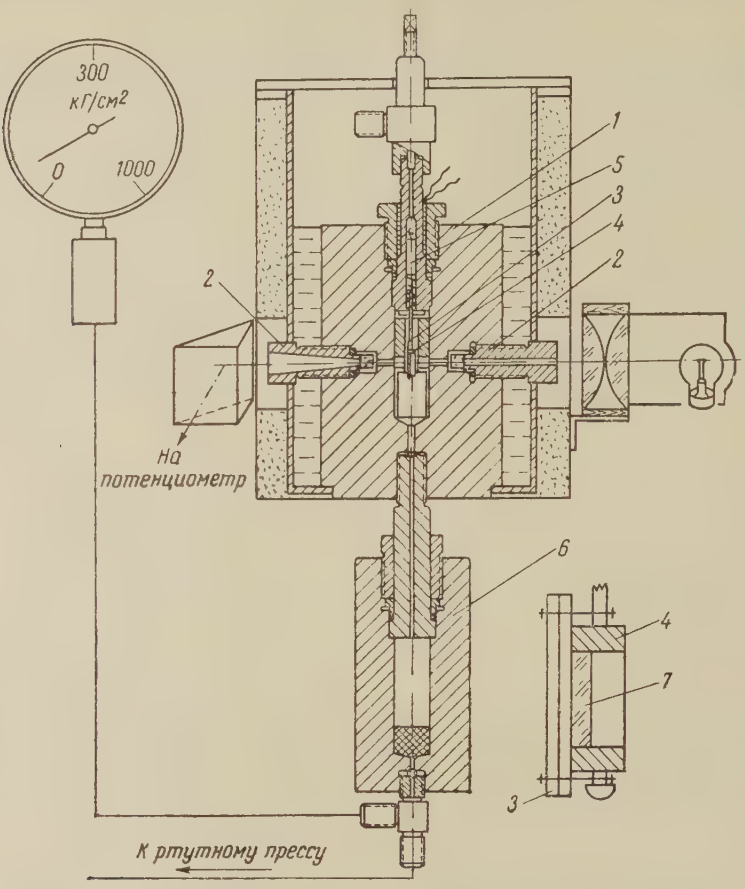


Рис. 1. Установка для измерения капиллярного поднятия

метрической поверхности раздела. Место этой поверхности выбрано так, чтобы избыток другого компонента (в данном случае 1-го) равнялся нулю ($\Gamma_{1(2)} = 0$). Так как

$$(d\mu_2)_{\text{сосущ.}, T} = (\partial\mu_2/\partial N_2)_{T,\,p}\, dN_2 + (\partial\mu_2/\partial p)_{T, N_2}\, dp, \tag{3}$$

$$(\partial\mu_2/\partial p)_{T,\,N_2} = \bar{v}_2, \tag{4}$$

где $\bar{v}_2$ — парциальный мольный объем компонента, то

$$\frac{\partial\sigma/\partial p}{(\partial\mu_2/\partial N_2)_{p,\,T}\,(\partial N_2/\partial p)_{\text{сосущ.}\,T} + \bar{v}_2} = -\Gamma_{2(1)}. \tag{5}$$

Для критической фазы двойного раствора $(d\mu_2/dN_2)_{p,\,T} = 0$. Поэтому в критической точке

$$-\Gamma_{2(1)} = \frac{1}{\bar{v}_2}\frac{d\sigma}{dp}. \tag{6}$$

Но в критической точке все свойства обеих фаз тождественны, поэтому $\Gamma_{2(1)} = 0$, а следовательно, $d\sigma/dp = 0$. Поэтому аналитическая кривая, выражающая зависимость σ от p, может быть параболой 2-й степени.

На этом основании можно написать, что

$$\sigma = \alpha\,(p - p_{\text{кр}})^2, \tag{7}$$

где α — постоянная. Отложив на графике полученные нами значения σ в координатах σ, $(p - p_{кр})^2$, мы получили прямую линию (рис. 3), на которую легли точки для всех трех температур в большом интервале давлений.

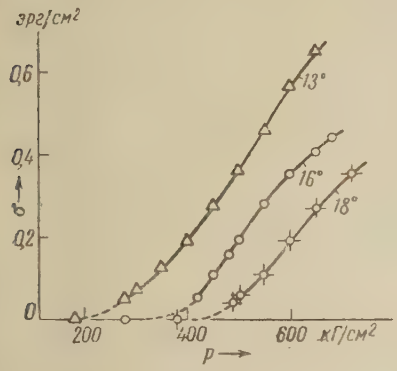


Рис. 2. Поверхностное натяжение в системе гелий — этилен

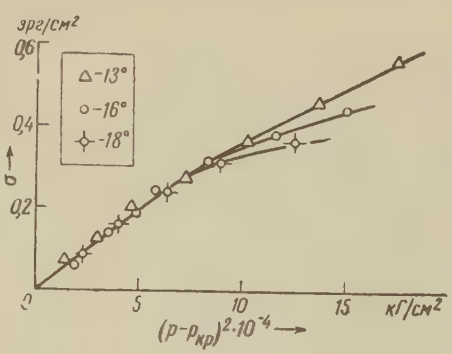


Рис. 3. Зависимость σ от $(p - p_{кр})^2$

Для сосуществующих фаз

$$(\partial\mu_2)_{\text{сосущ.},T} = \frac{v'N_1'' - v''N_1'}{N_1''(1-N_1')}\,dp, \qquad (8)$$

где v' и v'' — мольные объемы тяжелой и легкой фаз; N_1' и N_1'' мольная доля 1-го компонента (в нашем случае гелия) в тяжелой и легкой фазах.

Комбинируя уравнения (4) и (8), можно показать, что в критической точке

$$-\Gamma_{2(1)} = \frac{N_1'' - N_1'}{v'N_1'' - v''N_1'}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial p}\right)_{\text{сосущ. }T} \qquad (9)$$

Далее, так как из (7) следует, что $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial p}\right)_{\text{сосущ. }T} = 2\alpha(p - p_{кр})$, то окончательно

$$-\Gamma_{2(1)} = \frac{2\alpha(p - p_{кр})(N_1'' - N_1')}{v'N_1'' - v''N_1'}. \qquad (10)$$

Определив коэффициент α по наклону прямой на рис. 3, мы рассчитали $-\Gamma_{2(1)}$ для трех температур и отложили эти данные в координатах $-\Gamma_{2(1)}$, давление. Как видно из рис. 4, точки в широком интервале давлений хорошо легли на прямые.

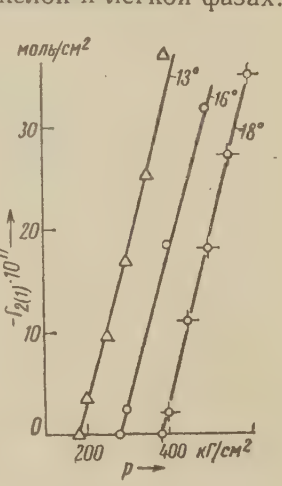


Рис. 4. Изменение адсорбции с давлением в системе гелий — этилен

Результаты работы показывают, что поверхностное натяжение на границе раздела двух газовых фаз значительно увеличивается с давлением. Причиной роста σ может служить изменение состава фаз и поверхностного слоя (адсорбция), а также большое изменение плотности фаз с давлением.

Авторы выражают глубокую благодарность И. Р. Кричевскому за постоянное внимание, советы и помощь в работе.

Научно-исследовательский и проектный институт азотной промышленности и продуктов органического синтеза

Поступило 13 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, 952. [2] Д. С. Циклис, Тр. Совещ. по термодинамике и строению растворов, 1959, тр. 191. [3] Д. С. Циклис, ДАН, **91**, 1361 (1953). [4] Л. Д. Воляк, ДАН, **74**, 307 950). [5] Д. С. Циклис, Техника физико-химических исследований при высоких авлениях, 1958. [6] И. Р. Кричевский, Д. С. Циклис, ДАН, **78**, 1169 (1951). E. R. Gilliland, J. E. Geebold et al., J. Am. Chem. Soc., **61**, 1960 (1939). Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, М., 1950.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Ю. М. БУТТ, А. А. МАЙЕР и Б. Г. ВАРШАЛ

УСТОЙЧИВОСТЬ ГИДРОСУЛЬФОАЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 15 VII 1960)

Гидросульфоалюминат кальция — одно из важнейших соединений, образующихся при твердении вяжущих веществ. Однако обе формы гидросульфоалюминатов кальция (трехсульфатная $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ и моносульфатная $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$) по литературным данным ([1,2]) являются нестойкими в условиях гидротермальной обработки. При 90—100° трехсульфатная форма переходит в моносульфатную, а последняя выше 140° разлагается на $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ и гипс. Можно ожидать, что присутствие других соединений изменит условия разложения гидросульфоалюминатов. Это важно с той точки зрения, что в строительных изделиях, подвергающихся гидротермальной обработке, образовавшиеся гидросульфоалюминаты кальция будут находиться совместно с другими гидратными новообразованиями и исходными материалами. В данной работе исследовано влияние добавок песка на устойчивость гидросульфоалюминатов кальция.

Исходные материалы и методика исследования. В качестве исходных материалов были взяты трехкальциевый алюминат $3CaO \cdot Al_2O_3$, гипс двуводный марки ч. д. а. и тонкомолотый песок (S удельная = 15,0 м²/г)*. Смеси C_3A, гипса, песка и воды помещались в гидротермальные бомбы и подвергались обработке при 50, 90, 125, 175 и 200° в течение 240 час. Во всех случаях $B/T = 5$ (50 мл воды на 10 г сухой смеси).

Были исследованы как чистые гидросульфоалюминаты кальция, так и гидросульфоалюминаты с добавкой 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 моля песка на 1 моль гидросульфоалюмината кальция.

После гидротермальной обработки продукты высушивались при 30—40° над хлористым кальцием. Высушенные продукты исследовались при помощи химического, петрографического, термического и рентгеноструктурного анализов.

Гидросульфоалюминаты кальция без добавок. Проведенные исследования показали, что моносульфатная форма гидросульфоалюмината кальция вопреки литературным данным устойчива во всем температурном интервале 50—200° в контакте со своим насыщенным раствором. Повышение температуры в этом интервале лишь улучшает кристаллизацию $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot H_{12}$, который при 200° кристаллизуется в виде крупных гексагональных табличек с $N_0 = 1{,}505$. Трехсульфатная форма гидросульфоалюминта кальция в интервале температур 125—175° разлагается с образованием моносульфатной формы. Превращение трехсульфатной формы (тонкие иглы с отрицательным удлинением, $N_0 = 1{,}471$) в моносульфатную (крупные гексагональные пластинки с $N_0 = 1{,}505$) отчетливо видно на рис. 1. В соответствии со стехиометрией реакции:

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O + 2CaSO_4 + 19H_2O,$$

это превращение сопровождается выделением сульфата кальция в виде приз-

* Удельная поверхность определялась методом низкотемпературной адсорбции азота.

атических кристаллов ангидрита ($N_g = 1{,}597$; $N_p = 1{,}570$). На рис. 2, е приведены термограммы гидросульфоалюминатов, видно, что начиная 125° на термограммах трехсульфатной формы появляются эффекты моно-льфатной формы, а при 175° видны эффекты только моносульфатной фор-ы. Термограммы образцов моносульфатной рмы не изменили своего вида при всех иссле-ванных режимах.

3. Гидросульфоалюминаты альция с добавкой SiO_2. Вплоть 125°, пока растворимость кварца весьма ла (3), его присутствие не оказывает влия-я на устойчивость гидросульфоалюминатов льция. При 125° начинается разложение еих форм гидросульфоалюмината кальция образованием нового соединения — гидро-аната.

На рис. 3 видно, как характерные для еих форм гидросульфоалюмината кальция рмические эффекты при 125° начинают умень-аться, а к 175° полностью исчезают, заме-яясь эндотермическим эффектом при 300—0°, характерным для гидрогранатов. Данные рмического анализа подтверждаются резуль-тами рентгеноструктурного анализа. На нтгенограммах были определены линии гид-граната и ангидрита ($CaSO_4$).

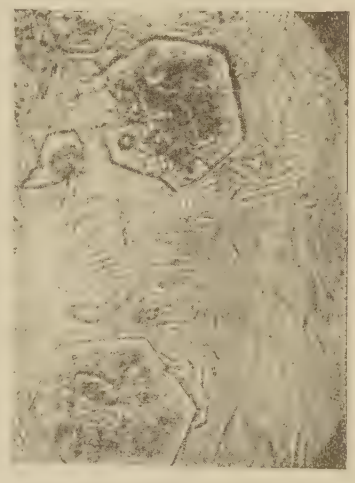


Рис. 1. Превращение трехсульфатного гидросульфоалюмината кальция в односульфатный

Подсчет размера элементарной ячейки гид-граната в образцах обеих форм гидросульфоалюмината кальция добавлением 1 моля SiO_2, подвергнутых гидротермальной обработке и 200°, дал совпадающую величину 12,27 Å, что соответствует (4) составу $aO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O$. Таким образом, в этих условиях произошло полное язывание SiO_2 в гидрогранат.

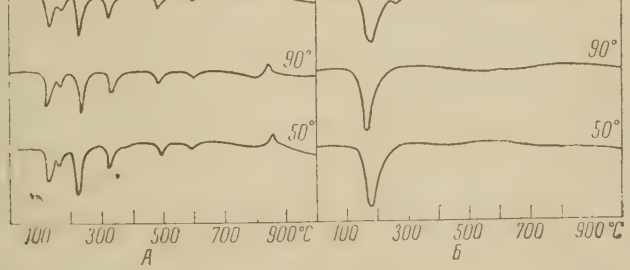


Рис. 2. Термограммы гидросульфоалюминатов кальция после гидротермальной обработки. *А* — моносульфатная форма $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$; *Б* — трехсульфатная форма $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$. Около кривых проставлены температуры гидротермальной обработки

По нашим данным, в отсутствие $CaSO_4$ автоклавная обработка смеси $A + SiO_2$ в аналогичных условиях не позволяет ввести в состав гидро-аната более 0,3 моля SiO_2.

Таким образом, при реакции между гидросульфоалюминатом кальция и кремнеземом в гидротермальных условиях образуются гидрогранаты

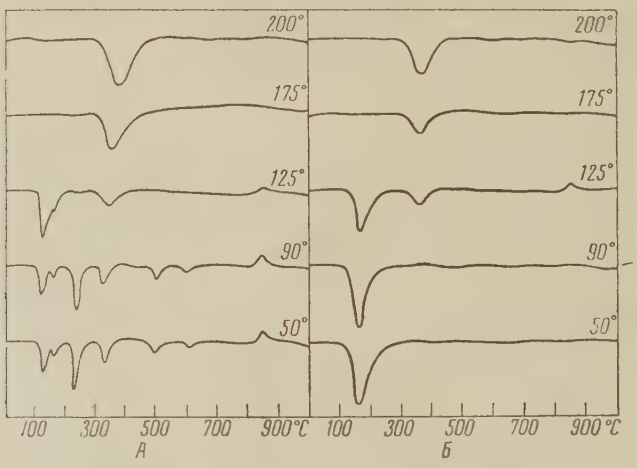


Рис. 3. Термограммы гидросульфоалюминатов кальция с добавкой 1 моля SiO_2 после гидротермальной обработки. Обозначения те же, что на рис. 2

с высоким содержанием SiO_2. Возможно, что в данном случае имеет место реакция

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O \xrightarrow{SiO_2} 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O \downarrow + CaSO_4 \downarrow + 8H_2O.$$

При этом выделяется гипс в виде ангидрита.

Республиканский научно-исследовательский институт
местных строительных материалов

Поступило
13 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. Lafuma, J. Brocard, Centre d'Études et de Recherches de l'Industrie des Liants Hydraulignes, Techn. Publ., № 15, 1950. [2] G. L. Kalousek, M. Adams, J. Am. Concrete Inst., 23, № 1, 72 (1951). [3] G. C. Kennedy, Econ. Geol., 45, 629 (1950). [4] H. Z. Strassen, Zement — Kalk — Gips, 2, № 4 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. М. РОЗЕН, В. А. ВАСИЛЬЕВ, Г. П. ГОРШКОВА и А. И. БЕЗЗУБОВА

О МЕХАНИЗМЕ ПРОЦЕССА В НАСАДОЧНЫХ КОЛОННАХ С ПУЛЬСАЦИЕЙ

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 9 VII 1960)

Известно, что при интенсификации массопередачи возрастает произведение kS. Изменения же коэффициента массопередачи k и поверхности S обычно неизвестны, и о роли их судят на основании предположений. Например, распространено представление о решающей роли обновления поверхности, т. е. возрастания коэффициента массопередачи ([1]). Поэтому значительный интерес представляет изучение механизма интенсификации экстракции, когда возможно независимое определение поверхности контакта $S = 3\Omega/\bar{R}$ (Ω — задержка дисперсной фазы в насадке, $\bar{R}$ — средний радиус капель). При этом могут быть проверены высказывания ([1]) и противоположные предсказания теории ([2]), согласно которой основной эффект заключается в возрастании поверхности, коэффициент же массопередачи постоянен или падает.

Подобное исследование на примере насадочных экстракционных колонн с пульсацией, наряду с исследованием влияния интенсивности пульсации и диаметра насадки и колонны, и было задачей настоящей работы. Данный вопрос представляет и практический интерес, так как предельная нагрузка w_f, а в ряде случаев и высота насадки, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ), могут быть приблизительно предсказаны ([3-5]). Тогда выяснение влияния пульсации позволило бы рассчитывать интенсифицированные колонны с пульсацией.

Мы изучили влияние пульсации на w_f и ВЭТТ колонны диаметром 100 мм с пятью различными насадками с различными системами и проверили полученные закономерности на колонне диаметром 200 мм. Применялись насадки $10\times10\times0{,}4$, $15\times15\times0{,}6$ и $25\times25\times2{,}5$ из нержавеющей стали; $15\times15\times3$ и $24\times24\times4{,}5$ из керамики; системы: 1) взаимонасыщенные растворы 20% ТБФ — подкисленная вода, 2) керосин — подкисленная вода, 3) 93% керосина + 7% CCl_4 — подкисленная вода, 4) 85% керосина + 15% CCl_4 — подкисленная вода. Оказалось, что относительное снижение предельной нагрузки $1/K_f = w_f/w_f^0$ (здесь и далее индекс нуль относится к величине при отсутствии пульсации) в пределах точности инженерных расчетов определяется только интенсивностью пульсации I и не зависит от размера насадки и диаметра колонны:

$$K_f = w_f/w_f^0 = 1 + b_f I^n = 1 + 0{,}35\, I^2, \qquad (1)$$

где $I = af$ (м/мин), a — амплитуда, f — частота (мин$^{-1}$), $b_f = 0{,}35$ и $n = 2$ — константы.

Точность корреляции улучшается, если учесть неравноценность частоты и амплитуды (частота является более сильнодействующим фактором, см. рис. 1*A*), вводя эффективную интенсивность пульсации $I_{эф} = Ie^{c}$ $(f-f_m)$, где $c = 1{,}8\cdot10^{-3}$, $f_m = 100$. Тогда при $I_{эф} \leqslant 2$ м/мин для всех изученных систем

$$K_f = 1 + 0{,}3\,(cI_{эф})^2, \qquad (1a)$$

где $c = 0{,}625\,\mu^{0{,}18}(\Delta\gamma/\gamma_c)^{-0{,}725}\,\sigma^{-0{,}24}$ (μ в сп, σ — дин/см), причем для системы 1 $c = 1$. При $1 < I_{эф} < 2{,}5$ несколько точнее $K_f = 1 + 0{,}265\,(cI)^3$ (пунктир на рис. 1*B*).

В более грубом приближении вывод о сравнительно слабом влиянии насадки и диаметра колонны можно сделать и для относительной эффективности $K_{эф} = ВЭТТ^0/ВЭТТ$. Как видно из рис. 2, данные * передаются с точностью ± 35% соотношением, справедливым для изученной системы:

$$K_{эф} \cong 1 + b_{эф} I_{эф}^2 = 1 + 1{,}7 I_{эф}^2. \quad (1б)$$

Разброс данных связан с зависимостью $K_{эф}$ от нагрузки и от диаметра насадки; в отличие от корреляции для w_f, здесь можно более четко выделить кривые для различных насадок. Возможно, что это связано со стеночным эффектом (в большинстве наших опытов $D/d \leqslant 10$, где D — диаметр колонны, d — диаметр насадки). Приближенно $b_{эф} = 0{,}25\, D/d$ при $4 < D/d < 10$ и $b_{эф} = 2{,}5$ при $D/d > 10$; если отложить $(K_{эф} - 1)\, d/D$ против $I_{эф}$, то, как видно из рис. 2, все точки ложатся на одну кривую.

Зная предельную нагрузку и эффективность насадочной колонны ([3-5]), можно с помощью (1), (1б) найти соответствующие величины для колонны с пульсацией.

Перейдем к вопросу о механизме процесса. Теоретические предпосылки для изучения процесса в колоннах с пульсацией приведены в ([2]).

Из определения высоты единицы переноса $h = w/kS$ и соотношения $S = 3\Omega/\bar{R}$ следует ([2]), что суммарное повышение эффективности определяется действием трех факторов: дроблением капель, увеличением задержки дисперсной фазы Ω и изменением коэффициента массопередачи

$$K_{эф} = K_R K_\Omega K_m = K_S K_m, \quad (2)$$

где $K_{эф} = h_0/h = kS/k_0 S_0 = (k\Omega/R)/(k_0\Omega_0/R_0)$ — коэффициент эффективности; $K_R = R_0/\bar{R}$ — коэффициент дробления; $K_\Omega = \Omega/\Omega_0$ — коэффициент задержки; $K_m = k/k_0$ — коэффициент изменения интенсивности массопередачи; $K_S = S/S_0 = K_R \cdot K_\Omega$ — коэффициент возрастания поверхности.

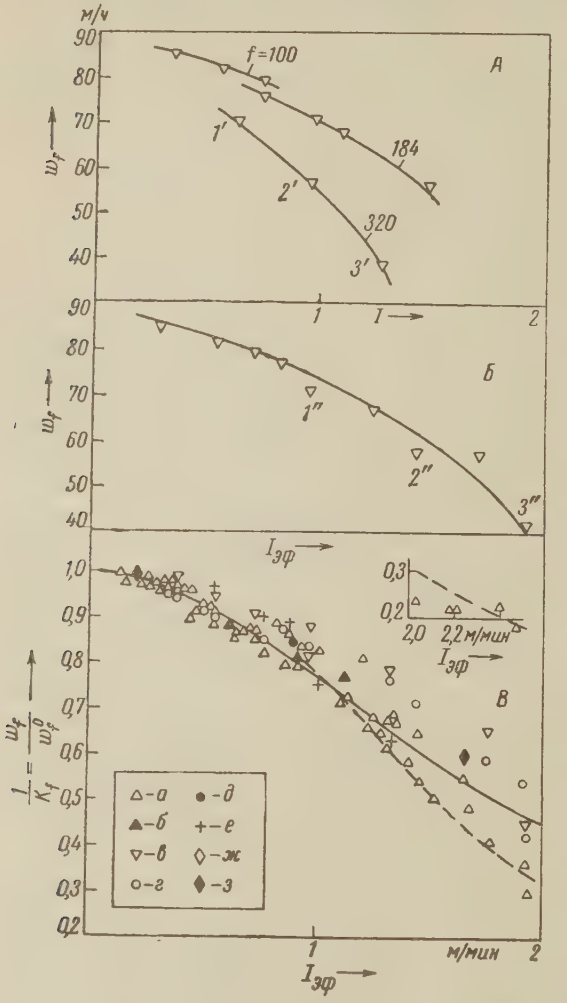


Рис. 1. Зависимость предельной нагрузки от интенсивности пульсации. Улучшение корреляции при переходе от интенсивности пульсации $I = af$ (*А*) к эффективной $I_{эф}$ (*Б*) (*1''* — точка, соответствующая *1'*; *2''* — соответствующая *2'*; *3''* — соответствующая *3'*). *В* — относительное снижение $1/K_f$. Обозначения насадок, система 1: *а* — 24× ×24 × 4,5 мм, керамическая; *б* — то же в колонне $d = 200$ мм; *в* — 25 × 25 × 2,5, нержавеющая сталь; *г* — 15 × 15 × 0,6, нержавеющая сталь; *д* — то же в колонне $d = 200$ мм; *е* — 10 × 10 × 0,4, нержавеющая сталь; *ж* и *з* — системы *2* и *3*

* Процесс массопередачи изучался при экстракции уранилнитрата, концентрация которого составляла около 30 г/л, содержание HNO_3 в водном растворе ~0,5 *N*.

Теоретические соображения и обработка данных об эффективности тарельчатых колонн показали ([2]), что эффективность колонн с пульсацией возрастает за счет дробления и роста задержки ($K_R > 1$; $K_\Omega > 1$) и соответствует возрастанию поверхности контакта фаз ($K_S > 1$); коэффициент же массопередачи постоянен или падает ($K_m \leqslant 1$). Некоторые данные, подтверждающие этот вывод и для случая насадочных колонн с пульсацией, приведены в работах ([6,7]).

С целью изучения механизма процесса систематически определялись (на колонне диаметром 100 мм) R и Ω для различных режимов пульсации. Рассчитав по этим данным значения K_R и K_Ω, можно проверить характер изменения коэффициентов массопередачи, установить связь между изменением предельной нагрузки и ВЭТТ и приблизительно предсказать повышение эффективности колонны под действием пульсации по данным гидравлических экспериментов.

Анализ полученных данных проведем по методу, предложенному в работе ([2]). Рассчитанные значения K_R и K_Ω приведены на рис. 3. Как видно, коэффициенты дробления и задержки зависят главным образом от интенсивности пульсации и более слабо — от размера насадки. Приблизительно (с точностью $\pm 20\%$)

$$K_R \approx 1 + 1{,}3 I_{эф}^{1,5}; \qquad (3)$$

$$K_\Omega = 1 + 0{,}25 I_{эф}^{1,5}.$$

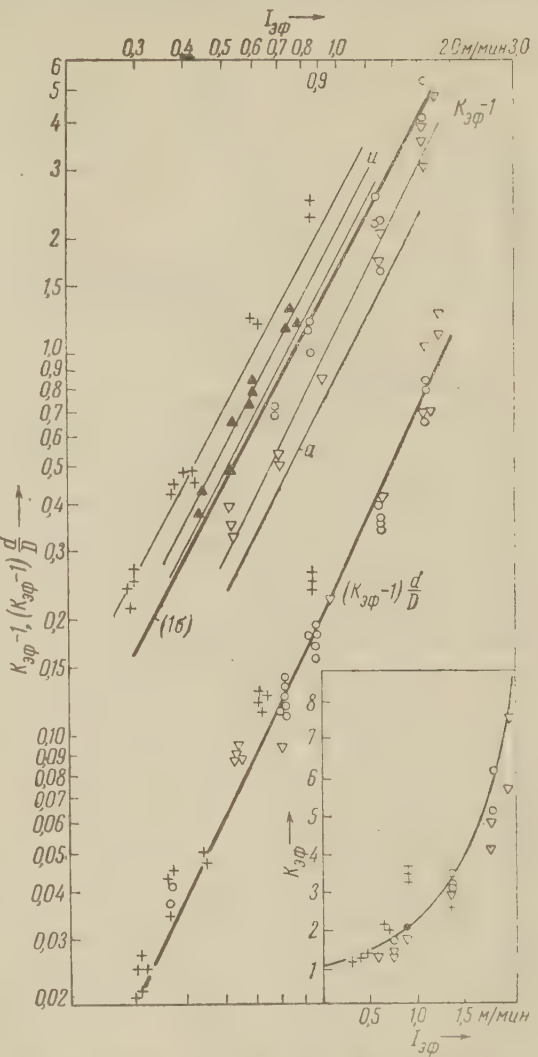


Рис. 2. Зависимость относительной эффективности $K_{эф}$ от $I_{эф}$ (обозначения насадок см. рис. 1, *и* — насадка 15 × 15 × 3 мм керамическая). Жирная линия — уравнение (1б). Различные значения $K_{эф}$ при одной $I_{эф}$ — влияние нагрузки

Следует отметить, что степень, в которой интенсивность пульсации входит в эмпирическое уравнение для коэффициента дробления, оказалась более высокой, чем это вытекает из теории ([8]) и данных для ряда систем ([2]), согласно которым $1/\overline{R}$ пропорционально скорости (в данном случае интенсивности пульсации) в степени от 1 до 1,2. Возможно, отклонение связано с тем, что теоретические отношения ([8]) определяют устойчивый размер капли в потоке с развитой турбулентностью, опыты проводились при $Re < 400$.

Используя полученные значения коэффициентов эффективности $K_{эф}$, K_R и K_Ω, найдем относительный коэффициент массопередачи $K_m = k/k_0 = K_{эф}/K_R K_\Omega$. Как видно из рис. 3, эффективный коэффициент массопередачи несколько падает, $K_m \leqslant 1$. Это свидетельствует о том, что увеличение эффективности колонн с пульсацией связано с увеличением поверхности контакта фаз, как это и следует из теории ([2]).

Теоретические соображения устанавливают связь между дроблением и задержкой в виде $K_\Omega = K_R^{n_\Omega}$, где n_Ω — константа уравнения, связывающего скорость всплывания капель с ее радиусом $U \sim R^{n_\Omega}$ (см. [2]). Для области средних капель ($\mathrm{Re} \ll 100$) $n_\Omega = 0{,}7 \div 1$; если частично захватывается область крупных капель, то $n_\Omega = 0{,}4 \div 0{,}7$. Из рис. 4*А* видно, что *

$$K_\Omega = K_R^{0,46} \approx K_R^{0,5}; \qquad (4)$$

это соответствует области средних и частично крупных капель ($n_\Omega = 0{,}5$, $\mathrm{Re} \leqslant 400$). Полагая $K_m \approx 1$ и $K_\Omega = K_R^{0,5}$ из уравнения (1) найдем

$$K_{эф} \approx K_R^{1,5} \approx K_\Omega^3. \qquad (5)$$

Последнее соотношение также удовлетворительно передает экспериментальные данные (рис. 4). Из теории следует, что $K_\Omega \approx K_f$, так как изменение задержки дисперсной фазы и предельной нагрузки вызвано одним и тем же фактором — уменьшением скорости всплывания капель при дроблении: $w_f \sim U$, $K_f \approx U_0/U$; $\Omega \sim 1/U$ и $K_\Omega \approx U_0/U$, откуда $K_\Omega \approx K_f$. Следовательно,

$$K_{эф} \approx K_f^3. \qquad (6)$$

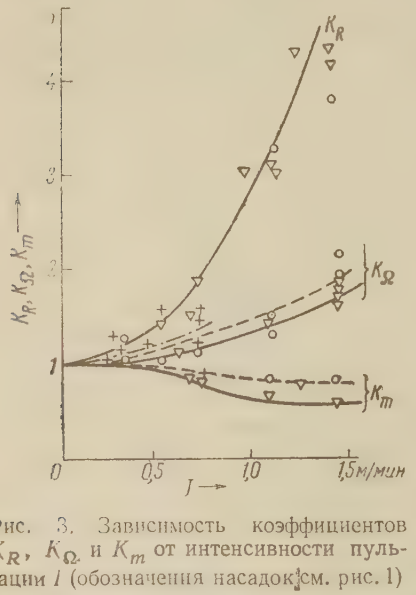


Рис. 3. Зависимость коэффициентов K_R, K_Ω и K_m от интенсивности пульсации J (обозначения насадок см. рис. 1)

Таким образом, зная снижение предельной нагрузки в процессе без массопередачи, можно приближенно предсказать повышение эффективности, обусловленное пульсацией. Как следует из соотношения (6), полезный эффект пульсации — повышение эффективности экстракции — значительно превышает вредный — снижение производительности, вызванное уменьшением скорости всплывания капель при дроблении. Например при снижении производительности вдвое эффективность может возрасти в 8 раз. Эффективный разделительный объем и разделительная мощность колонны растут как

$$w_f / \text{ВЭТТ} \sim K_{эф} / K_f \approx K_f^2 \approx K_{эф}^{2/3}. \qquad (7)$$

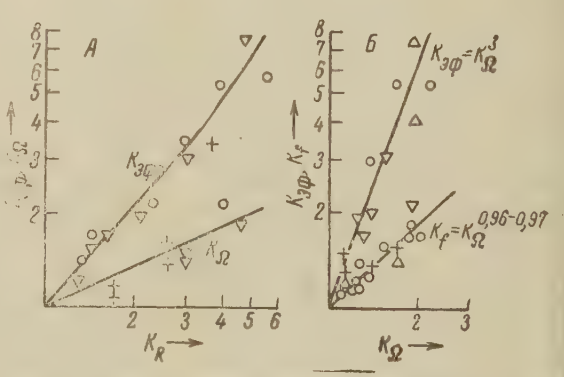


Рис. 4. Связь между характеристическими коэффициентами. *А* — зависимость $K_{эф}$ и K_Ω от K_R, *Б* — зависимость $K_{эф}$ и K_f от K_Ω

Поступило
7 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. Бенедикт, Т. Пигфорд, Химическая технология ядерных материалов, М. 1960. [2] А. М. Розен, Научн. докл. Высш. школы, сер. Энергетика, 1, № 3 (1958). [3] В. А. Кафаров, М. А. Плановская, ЖПХ, 24, № 12 (1951). [4] А. Г. Касаткин, Процессы и аппараты химической технологии, 1955. [5] А. Н. Плановский, В. Рамм, С. Каган, Процессы и аппараты химической технологии, 1958. [6] С. М. Карпачева, А. М. Розен, В. А. Васильев, К. А. Дядина, Хим. машиностроение, № 3 (1959). [7] С. М. Карпачева, А. М. Розен, В. А. Васильев, там же, № 2 (1960). [8] В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, 1959.

* Между (3) и (4); (1), (3) и (6) нет противоречия, поскольку они являются приближенными эмпирическими корреляциями.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ГЕОГРАФИЯ

С. В. БРУЕВИЧ и С. В. ЛЮЦАРЕВ

О СОДЕРЖАНИИ CO_2 В АТМОСФЕРЕ НАД ТИХИМ И ИНДИЙСКИМ ОКЕАНАМИ И В РАЙОНЕ ЧЕРНОГО МОРЯ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 23 VII 1960)

Геофизическая роль изменения содержания CO_2 в атмосфере, определившаяся еще в середине 19 века в работах Тиндаля ([1]), привлекала в дальнейшем все возрастающее внимание. С 1954 г. начались регулярные определения содержания CO_2 в районе Скандинавии и Финляндии. Значительно активизировались эти работы в период Международного геофизического года (1957—1958 гг.) Характер, а частично и результаты этих работ уже получили отражение в литературе ([2]).

В связи с тем, что судьба атмосферной CO_2 тесно связана с регулирующей ролью Мирового Океана, особенный интерес среди океанографов вызвал вопрос о судьбах свободной CO_2, накапливающейся в атмосфере при сжигании промышленного топлива. В СССР определения CO_2 в атмосфере над океанами и в приморских районах производятся также химиками-океанографами — в химическом отделе Института океанологии АН СССР.

Все определения производились химическим методом — поглощением CO_2 $Ba(OH)_2$ с последующим титрованием остатка барита соляной кислотой.

Определения двуокиси углерода в атмосферном воздухе выражались в миллионных долях объема и отнесены к абсолютно сухому воздуху.

При сравнении содержания CO_2 в атмосфере и верхнем слое океанской воды вычислялось парциальное давление p_{CO_2} в миллионных долях атмосферы (при воздухе, насыщенном водяным паром).

При определении CO_2 в экспедициях на «Витязе» пробы воздуха брались на высоте 4 м над уровнем воды.

Ниже приводим средние величины содержания двуокиси углерода, определенные в различных экспедициях Институтом океанологии.

Аналитические определения производились на «Витязе» С. В. Люцаревым, на Черноморской экспериментальной станции Института океанологии близ Геленджика — В. А. Егоровой и Е. А. Водолазовой.

Материалы 27-го рейса «Витязя»; март — июнь 1958 г., западная часть Тихого океана, к востоку от Японских, Филиппинских и Молуккских островов, преимущественно между 130° и 152° в. д. и к югу, до Новой Гвинеи; всего 56 определений CO_2, не считая параллельных.

Определения производились с помощью газового титриметра ТГ-5М с двумя последовательно расположенными поглотительными камерами. Полнота поглощения CO_2 в первой камере — около 98—99% CO_2. Объем воздуха 200 мл. Концентрация барита и соляной кислоты 0,02 *N*. Индикатор фенолфталеин. Объем барита в поглотителе 5 мл. Воздух нагнетался в резиновый шар и оттуда поступал в анализатор. Среднее содержание CO_2 выводилось из 2—3 и более параллельных определений. Среднее из максимальных разниц между параллельными определениями (при 3—5 параллельных) составляет 4,7%.

Среднее содержание CO_2 в различных широтных поясах было следующее:

0—10° с. ш.	$352 \cdot 10^{-6}$	(29 определений)
10—20° » »	$362 \cdot 10^{-6}$	(20 »)
20—25° » »	$342 \cdot 10^{-6}$	(7 »)
Среднее. . .	$354 \cdot 10^{-6}$	(56 определений)

Наблюдения в 27-м рейсе показали: а) ясное увеличение содержания CO_2 в низких широтах над океанами по сравнению с средними и высокими широтами; б) уменьшение содержания CO_2 в воздухе при прохождении фронтов воздушных масс и резком изменении направления ветров. Это можно объяснить повышенным содержанием CO_2 в низких широтах в приводном слое по сравнению с содержанием ее в более высоких слоях атмосферы; в) сравнительное постоянство содержания CO_2 внутри данной воздушной массы. Различие (2—3%) не превышает ошибки анализа.

Материалы 31-го рейса «Витязя»: октябрь 1959 г.—апрель 1960 г.; Индийский океан, к северу от 16° ю. ш.; всего 129 определений, не считая параллельных.

Метод определения CO_2 был также химическим, но пропускание воздуха в поглотитель с баритом производилось через пористую стеклянную пластинку. Конструкция аппарата позволяла повторное пропускание воздуха через один и тот же поглотитель. Титрование барита (объем 0,5 мл) производилось 0,1 *N* соляной кислотой из ультрамикробюретки объемом 0,1 мл. Полнота поглощения 100%. Совпадение повторных определений — в пределах 1—2%. Результаты определений сводятся в основном к следующему: а) различные воздушные массы над Индийским океаном характеризуются различным содержанием CO_2 — тропический воздух северного полушария содержит в среднем $354 \cdot 10^{-6}$ долей CO_2 (среднее из 40 проб); южная тропическая масса воздуха содержит значительно меньше CO_2 — в среднем $329 \cdot 10^{-6}$ атм. (среднее из 89 проб); б) общее среднее содержание CO_2 в среднем из 129 проб $337 \cdot 10^{-6}$ долей (парциальное давление во влажном воздухе $326 \cdot 10^{-6}$ атм).

Таким образом, как эти данные, так и данные по Тихому океану подтверждают общие соображения К. Буха о повышенном содержании CO_2 в низких широтах по сравнению со средними и арктическими широтами (1).

В низких широтах Индийского океана парциальное давление CO_2 в поверхностном слое океанской воды $418 \cdot 10^{-6}$ атм., т. е. значительно выше, чем в атмосфере, вследствие чего в этих широтах происходит выделение CO_2 из океана в атмосферу.

Наблюдения на восточном берегу Черного моря: март — сентябрь 1959 г.; близ г. Геленджика, в 13 м от моря; всего 46 определений.

Определения CO_2, производимые также по химической методике, дали следующие результаты: а) концентрация CO_2 в воздухе за это время колебалась от 240 до $380 \cdot 10^{-6}$ долей. б) среднее содержание CO_2 за весь период наблюдений равно $324 \cdot 10^{-6}$.

Таким образом, среднее содержание CO_2 в воздухе близ Геленджика практически совпадает с содержанием CO_2 в Скандинавских странах — по данным последних лет (1955—1960 гг.).

Наблюдения вокруг северной половины Черного моря: июль — август 1959 г.; автомобильная экспедиция совместно с Радиевым институтом АН СССР от Геленджика до р. Дунай; 33 определения.

По меридиану в период прямого и обратного пути были захвачены районы от г. Запорожье на р. Днепр до горного хребта Яйла в Крыму. Крайние пределы колебания содержания CO_2 от $272 \cdot 10^{-6}$ у гор. Измаила, на р. Дунай (22,5°; 753 мм рт. ст.) до $390 \cdot 10^{-6}$ в нижнем течении р. Кубани, у с. Троицкого (31°; период устойчивой очень жаркой погоды; 748 мм рт. ст.)

Среднее содержание CO_2 во всех 33 пробах $326 \cdot 10^{-6}$. Среднее содержание в пробах воздуха возможно морского происхождения 315 (11 проб), то же — при штилевых погодах 329 (6 проб), то же — в континентальном воздухе $334 \cdot 10^{-6}$ (15 проб).

Среднее из 4 проб, взятых на г. Ай-Петри (хребет Яйла, Крым) 25—26 VIII 1959 г., равно $320 \cdot 10^{-6}$.

Таким образом, средние величины содержания CO_2 в атмосферном воздухе в районе Причерноморья, в обширном районе от р. Кубани до р. Дуная, $326 \cdot 10^{-6}$, почти точно равно среднему содержанию CO_2 у берега моря близ Геленджика $324 \cdot 10^{-6}$. Эти величины практически совпадают со средними годовыми величинами для Скандинавии (1955 г. 329; 1956 г. 322; 1957 г. 323; 1958 г. $315 \cdot 10^{-6}$).

Наши наблюдения, произведенные с помощью химической методики, будучи в полном соответствии с аналогичными определениями в Скандинавии (Стокгольм и Хельсинки), а также данными других исследователей, пользовавшихся прямыми химическими определениями, находятся в то же время в значительном противоречии с результатами определений CO_2, произведенных с помощью инфракрасных анализаторов. Последние наблюдения, проводившиеся американскими океанографами, показали меньшие абсолютные величины и ничтожные различия в содержании CO_2 в атмосферном воздухе как в очень большом диапазоне широт от Антарктики до Аляски, так и по временам года ([3]). Содержание CO_2 в «Маленькой Америке» (Антарктика), Гавайских островах и в районе Аляски весною находилось в пределах $313—315 \cdot 10^{-6}$, поздним летом и осенью — в пределах $310—313 \cdot 10^{-6}$, и только в Северном Ледовитом океане падало до $307 \cdot 10^{-6}$.

Наблюдения Вудсхольского океанографического института показали заметные изменения в содержании CO_2 по высоте (Атлантика, район Массачузетса) — в среднем около $10 \cdot 10^{-6}$ и нередко выше. Минимум CO_2 часто наблюдался между 300 и 1000 м по высоте над морем. В то же время в работах Вудсхольского института не было обнаружено корреляции между содержанием CO_2 и характером воздушных масс, что находится в противоречии с нашими наблюдениями.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
22 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] K. Buch, Geophysica, Helsinki, **3**, 63 (1948). [2] St. Fonselius, F. Koroleff, Tellus, **7—12** (1955—1960). [3] Status of Special Studies in Meteorology, Trans. Am. Geophys. Union, **40**b, № 1 (1959). [4] J. Tyndall, Phyl. Mag., **22**, ser. 4, 169, 273 (1861).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ГЕОЛОГИЯ

Б. П. БАРХАТОВ и Г. Г. МЕЛЬНИК

НИЖНИЙ ПАЛЕОЗОЙ ПАМИРА И ДАРВАЗА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 7 VII 1960)

Палеонтологически охарактеризованных отложений кембрия на Памире не установлено. К нижнему палеозою на Памире относят серию пород, разделяющуюся на две толщи: нижнюю — наиболее мощную, представленную метаморфическими породами, и верхнюю — сложенную метаморфическими и осадочными породами, заключающую ордовикские органические остатки.

Описываемые отложения приурочены главным образом к Ванч-Язгулемской и Музкол-Рангкульской тектоническим подзонам центральной тектонической зоны Памира в соответствии с предложенной нами тектонической схемой ([3]). Кроме того, фаунистически охарактеризованные ордовикские породы установлены по южной окраине северной зоны Памира. Общегеологические соображения позволяют допустить наличие ордовика в Дарвазе в низах сланцевой толщи, относимой пока к силуру.

На Западном Памире нижний палеозой слагает Ванчский хребет, северные склоны Язгулемского хребта и район ледника Федченко, образуя Ванч-Язгулемский антиклинорий. В пределах Восточного Памира нижний палеозой слагает осевую часть Музкольского хребта и южные отроги Сарыкольского хребта, образуя Музкольский антиклинорий (рис. 1).

В разработке стратиграфии нижнего палеозоя Ванч-Язгулемской подзоны заметную роль последовательно сыграли исследования: П. П. Чуенко ([7]), А. Н. Майорова и Л. П. Смирнова, Н. А. Кузьмина, в последние годы — М. С. Дюфура и Б. Р. Пашкова. В изучении стратиграфии нижнего палеозоя Музкол-Рангкульской подзоны существенное значение имеют работы (в хронологическом порядке) И. Г. Баранова ([1]) и Г. А. Дуткевича ([4]), П. Д. Виноградова и Н. Н. Ошуркова, Н. А. Кузьмина, и в последние годы Б. П. Бархатова ([3]), М. С. Дюфура ([5]), Г. Г. Мельника, В. И. Дронова.

В настоящее время на основании имеющихся новых данных с учетом ранее накопленных сведений в пределах Ванч-Язгулемской подзоны намечается следующая схема стратиграфии нижнего палеозоя. В основании разреза располагается фаунистически не охарактеризованный комплекс метаморфических пород, расчлененный на три следующие свиты (снизу вверх):

1. Минадаринская свита характеризуется пестрым литологическим составом; в ее строении принимают участие различные кристаллические сланцы, метаморфизованные песчаники, реже мраморы и амфиболитизированные эффузивы. Мощность свиты до 1500 м.

2. Шабукская свита сложена почти исключительно метаморфизованными песчаниками и кварцитами черного, светло-серого и розового цвета с прослоями сланцев; ряд текстурных признаков указывает на прибрежно-морские условия ее формирования; мощность свиты до 1500 м.

3. Андергозская свита сложена серыми, реже белыми известняками, иногда мраморизованными; для верхней части характерно наличие прослоев сланцев; мощность свиты 800 м.

По возрасту все отложения метаморфического комплекса являются досреднеордовикскими; ввиду его большой мощности не исключена принадлежность нижних горизонтов к докембрию. Бесспорно, что андергозская свита относится частично к нижнему ордовику.

На Ванч-Язгулемском комплексе (андергозской свите) согласно залегают породы ордовика, впервые установленного в 1927 г. П. П. Чуенко ([7]). Ордовик представлен черными и зеленоватыми плитчатыми глинистыми сланцами, обычно несколько серицитизированными, и песчаниками.

По данным А. Н. Майорова и Л. П. Смирнова, в этих отложениях найдены Pseudobasilicus nobilis Barr., Basiliella (?) sp., Asaphus sp., Orthis cf. noctilio Heritsh, Orthis (?) sp., Plaesiomys (?) subdivisa Salt aff., Leptaena ex gr. rhomboidalis Wilck., Rofinesquena (?) sp. (определение А. Ф. Лесниковой).

В сланцах, по данным М. С. Дюфура, содержатся трилобиты и брахиоподы среднего отдела ордовика: Pseudobasilicus nobilis Barr., Calymene aff. birmanica Reed, Ogygites colovae Chugaeva, Dalmanella aff. rogata (Sardes), Cyrtonotella sp., Triplesia sp., Actinomena (?) sp., Orthidae (определение трилобитов Г. А. Болашовой, брахипод— О. Н. Андреевой).

Общая мощность ордовика этой зоны около 500—550 м. Органические остатки датируют средний ордовик, верхние горизонты, вероятно, относятся к верхнему ордовику, так как лежащие выше известняки содержат фауну силура.

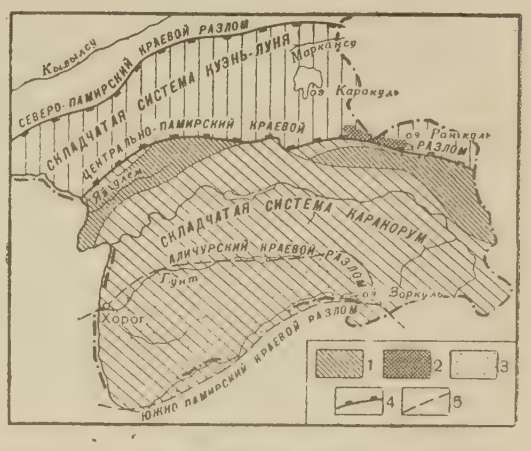


Рис. 1. Схема распространения нижнего палеозоя Памира. *1* — площадь распространения музкол-ванчского комплекса и ордовика центральной зоны; *2* — примерное установленное развитие ордовика северной зоны; *3* — область полного отсутствия нижнего палеозоя; *4* — крупнейшие краевые разломы; *5* — предполагаемые главные краевые разломы

На Восточном Памире, в пределах Музкол-Рангкульской подзоны, низы разреза нижнего палеозоя представлены мощным метаморфическим комплексом, названным Б. П. Бархатовым музкольским и отделенным исследованиями последних лет от другого метаморфического комплекса, но уже в пределах Северного Памира,— наименованным им же гарваз-сарыкольским ([3]). В составе музкольского комплекса, по данным авторов и М. С. Дюфура, снизу вверх сейчас можно выделить четыре свиты:

1. Шатпутская свита мраморов, гнейсов и кристаллических сланцев. Наиболее полные ее разрезы наблюдаются в правых притоках р. Бельбаа (левый приток р. Шатпут); видимая мощность ее оценивается около 800 м.

2. Белеутинская свита кристаллических сланцев и гнейсов играет преобладающую роль среди пород комплекса; полный ее разрез наблюдается по р. Шатпут; мощность до 2300 м.

3. Сарыджилгинская свита сланцев и мраморов распространяется непосредственно к югу от Рангкульской впадины, а также западнее ее и восточнее, до границы с КНР; породы свиты метаморфизованы сильнее вышележащих, так как на большом протяжении прерваны гранитами и содержат многочисленные пегматиты; в верхней части данной свиты, на левом борту урочища Сарыджилга, П. Д. Виноградов и Н. Н. Ошурков в 1937 г. собрали губки и водоросли, которые А. Г. Вологдин счел палеозойскими; эта единственная находка фауны в музкольском комплексе до сих пор не повторена; мощность свиты до 1300 м.

4. Бурулюкская свита сложена преимущественно метаморфизованными песчаниками и сланцами; наиболее полные разрезы приурочены к восточной части зоны; мощность свиты 850—1350 м.

Общая мощность пород музкольского комплекса от 4500 до 5000 м. Учитывая большую мощность комплекса, нижнюю его часть, обнажающуюся в восточной части подзоны, можно условно отнести к докембрию.

Нормальных стратиграфических контактов пород комплекса с какими-либо фаунистически охарактеризованными отложениями наблюдать, не приходилось, однако сопоставление с сопредельными районами дает возмож-

ность рассматривать указанные отложения в качестве подстилающих (и вероятно, без заметного перерыва) отложения ордовика.

Последние выявлены работами недавних лет в тектонических чешуях основном на крыльях музкольского антиклинория на протяжении от доли ны р. Ак-байтал на западе до р. Балгын на востоке.

Впервые отложения ордовика были обнаружены на Восточном Памир М. С. Дюфуром и авторами. Позже важные палеонтологические сборы сде лали также А. Д. Гольдберг, В. И. Дронов и др.

Ордовик Музкольской зоны объединяется сейчас под названием зора батской свиты, породы которой имеют большое сходство с ордовиком Запад ного Памира.

Нижнюю часть свиты слагают серые и белые полосчатые известняки содержащие тонкие прослойки и будинированные линзочки сланцев В кровле известняков среди сланцевых прослоев найдены трилобиты, брахио поды и граптолиты: Taihungshania Shui Sun, Birmanites aff. birmanica (Reed), Dalmanella sp., Dichograptidae (?) *.

Указанный комплекс свидетельствует о переходных слоях от нижнего среднему ордовику, нижележащие известняки могут относиться еще к ниж нему ордовику, их мощность до 200 м.

Средняя часть зорабатской свиты сложена зелеными, фиолетовыми черными филлитовидными и глинисто-известняковыми сланцами, содержа щими трилобиты, брахиоподы, криноидеи, гастроподы: Pseudobasilicus nobilis Barr., Calymene aff. birmanica Reed, Trinuclus aff. buckland Barr., Dionide aff. formosa Barr., Dalmanella aff. rogata (Sardes) Leptoena trigonalis Schmidt, Holtedahlina sp., Triplesia sp., Actinomena sp. Plectambonites sp., Risthacrinus marinus Opik., Pentagonocyclicus discoi deus Jelt и др.,— указывающими на средний ордовик. Мощность сланце вой части свиты около 300 м. Верхняя часть свиты сложена буроватыми розоватыми и серыми плитчатыми песчаниками, содержащими также сред неордовикские трилобиты, тентакулиты, крупные криноидеи и другие фор мы. Мощность песчаников до 60—70 м. Общая мощность ордовика Музколь ской зоны, где верхний ордовик пока не доказан, около 600 м.

В настоящее время благодаря полному сходству ордовикских отложени Ванча и Музкола можно с большей уверенностью, чем это было сделан ранее Б. П. Бархатовым (2), произвести сопоставление подстилающих и метаморфических толщ всего Центрального Памира. Несомненно, что Ванч Язгулемский комплекс параллелизуется с верхней частью музкольског комплекса. Все немые образования Центрального Памира можно объеди нить, таким образом, в единый Музкол-Ванчский комплекс.

До недавнего времени неясное стратиграфическое положение занима так называемый Рушанский метаморфический комплекс, слагающий наряд с многочисленными интрузиями Рушанскую тектоническую подзону (2) Последовательность свит комплекса была установлена Б. П. Бархатовым однако полное отсутствие макро- и микрофауны заставило его рассматри вать Рушанский комплекс в качестве пород, слагающих северную окраин юго-западной тектонической зоны Памира (2). В более поздней работе ана лиз новых данных позволил ему изменить точку зрения, включив Рушан ский комплекс в центральную тектоническую зону Памира. Одновременно был указано, что в связи с пространственным положением комплекса, насы щенностью многочисленными молодыми интрузиями, часть которых оказа ла весьма сильное метаморфизующее воздействие на вмещающие породы, воз раст комплекса может оказаться значительно моложе нижнего палеозоя вплоть до верхнепалеозойского (3). Летом 1959 г. этот прогноз полностью подтвердился. Из образцов, собранных М. С. Дюфуром и др. в самой верх ней Парджавандаринской свите темных филлитовидных сланцев, Э. Н. Ка

* Определения трилобитов, приведенные здесь и ниже, произведены Е. А. Балашовой брахиопод — О. И. Андреевой, граптолитов — А. М. Обутом, криноидей — Р. С. Елтышевой.

ра-Мурза были определены многочисленные триасовые споры; следовательно, нижняя, большая, часть комплекса, видимо, относится к перми. Нижнепалеозойские отложения известны также и в пределах северной зоны Памира ([3]). По южной ее периферии в Дарваз-Сарыкольской подзоне, за последние годы авторами, М. С. Дюфуром, Э. Я. Левеном и др., впервые найдены органические остатки, утверждающие наличие всех трех отделов ордовика, однако точная последовательность и истинная мощность отложений пока не выяснены окончательно.

Нижний ордовик сложен преимущественно филлитовидными сланцами, песчаниками и основными эффузивами спилито-кератофировой формации. В сланцах Э. Я. Левеном (1959 г.) собраны водоросли, которые, по определению Р. Ф. Геккера, указывают несомненно на низы нижнего ордовика. Средний ордовик представлен серыми и красновато-фиолетовыми известняками, темными и зелеными сланцами с брахиоподами, трилобитами, цистоидеями и криноидеями. Верхний ордовик, известный к северо-западу от оз. Шор-куль, сложен сланцево-карбонатными породами, содержащими криноидеи и брахиоподы. Общая мощность ордовика Северного Памира не менее 1000—1600 м. Фациальный состав осадков и органические остатки также указывают на наличие разницы между ордовиком Северной и Центральной зон.

В Дарвазе фаунистически охарактеризованный нижний палеозой неизвестен, однако низы мощной свиты темных филлитовидных сланцев, подстилающих силурийские известняки, можно условно отнести к ордовику. Лежащие в неясном взаимоотношении под сланцами кристаллические сланцы и гнейсы представляют еще более низкие горизонты (Н. Г. Власов).

На прилагаемой схеме (рис. 1) видно, что выходы нижнепалеозойских отложений на поверхности приурочены, главным образом, к северной периферии складчатой системы Каракорума, являющейся как бы переходной к зоне Куэнь-Луня; однако под покровом других отложений севернее нижний палеозой распространен повсеместно. В пределах Юго-Западного Памира, представляющего собой древнее докембрийское ядро Памиро-Гиндукушского антиклинория внутри складчатой системы Каракорума, нижний палеозой отсутствует. Вероятно отсутствие его или сильно сокращенная мощность в пределах Юго-Восточного Памира.

Фации нижнего палеозоя Памира свидетельствуют о морском режиме. Большая мощность отложений ордовика Северного Памира и наличие в них эффузивов, типичных для спилито-кератофировой формации, указывают на начальную стадию прогибания палеозойской геосинклинали. Характер фаций нижнего палеозоя и меньшая мощность пород ордовика в зоне Центрального Памира указывают на ее периферическое положение в палеозойской геосинклинали и на относительную близость на юге источников сноса, которые располагались в пределах Юго-Западного и, возможно, Юго-Восточного Памира, так как последний начал интенсивно прогибаться лишь с верхнего палеозоя. Более резкая дифференциация Памира на главные тектонические зоны и проявление наиболее крупной тектонической границы внутри Памира — Центрально-Памирского краевого разлома —дают о себе знать, вероятно, только после девона; в ордовике они только намечаются.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
19 I 1960

Управление геологии и охраны недр
при Совете Министров ТаджССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. Г. Баранов, Тр. Тадж.-Пам. эксп., в. 36 (1935). [2] Б. П. Бархатов, Вестн. Ленингр. унив., № 2 (1949). [3] Б. П. Бархатов, Уч. зап. Ленингр. унив., № 10, № 268 (1959). [4] Г. А. Дуткевич, Тр. Тадж. Пам. эксп., в. 36 (1935). [5] М. С. Дюфур, ДАН, **120**, № 2 (1958). [6] Д. В. Наливкин, П. П. Чуенко и др., Тр. Всесоюзн. геол.-разв. объед., в. 182 (1932). [7] П. П. Чуенко, Тр. Тадж.-Пам. эксп., в. 100 (1938).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ГЕОЛОГИЯ

Р. А. БИДЖИЕВ и Ю. И. МИНАЕВА

К ВОПРОСУ ОБ ИСТОЧНИКАХ СНОСА В ПЕРИОД ФОРМИРОВАНИЯ НИЖНЕЮРСКИХ КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЯКУТИИ (БАССЕЙН АМГИ)

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 27 VI 1960)

В 1954 г. на основе изучения косой слоистости в нижнеюрских аллювиальных отложениях бассейна р. Амги нами было высказано предположение о том, что в период их накопления области сноса располагались на север, северо-западе (в центральных частях Вилюйской синеклизы), т. е. далеко не там, где они предполагались предыдущими исследователями (³). Предлагаемый в статье материал подтверждает и дополняет высказанное предположение.

Тогда же, в 1954 г., при специальных тематических исследованиях под руководством Г. Ф. Лунгерсгаузена нами был подробно изучен вещественный состав древнеаллювиальных песчано-конгломератовых отложений нижней юры в бассейне среднего течения р. Амги (укугутская свита по А. А. Арсеньеву и В. А. Ивановой), где она залегает несогласно на размытой поверхности кембрия. При изучении вещественного состава пород произведены многочисленные подсчеты галек из конгломератов для определения их окатанности, сортировки и петрографического состава (описано при этом 400 шлифов *).

По литологическому составу нижнеюрские континентальные отложения могут быть подразделены на две части: нижнюю, песчано-конгломератовую (мощность 60—80 м) и верхнюю, песчаную (мощность 100—120 м).

В основании нижнеюрской континентальной толщи иногда залегает маломощный (до 1 м) слой конгломерата, чаще же — грубозернистый полимиктовый песчаник серовато-желтого цвета с редкой галькой кварца и кремнистых пород. Часто базальные слои сильно ожелезнены до степени настоящей железной руды (от 1 до 3 м).

Нижняя часть разреза сложена светлыми разнозернистыми (от грубо- до тонкозернистых), косослоистыми песчаниками с обилием линз, пластов и прослоев конгломератов. Песчаникам подчинены редкие прослои и линзы алевролитов и глин. Встречается много сидеритовых и марказитовых стяжений. Вся толща содержит обильные остатки окаменевшей древесины.

Верхняя часть разреза представлена преимущественно желто-серыми мелкозернистыми хорошо отсортированными косослоистыми песчаниками, содержащими редкие «цепочки» галек.

Остановимся подробнее на описании пород, слагающих рассматриваемую толщу.

Песчаники. Большая часть песчаников по составу — полевошпатово-кварцевые, меньшая — кварц-полевошпатовые. Преобладающая структура — псаммитовая (0,4—0,7 мм). Обломочные зерна имеют угловато-окатанную и угловатую форму. Сортировка посредственная в низах разреза и хорошая — в верхах.

Обломки минералов представлены кварцем (как правило, 60—80%), калиевым полевым шпатом (в основном микроклином), содержание кото-

* Описание шлифов и их повторный контрольный просмотр произведены петрографом Вилюйской экспедиции Л. А. Софроновой и авторами статьи.

ого колеблется от 10—20 до 15—30%, и плагиоклазами (олигоклаз № 25—26 и андезин № 33—40) в количестве от 5—10 до 10—20%. Среди калиевых полевых шпатов редко встречаются микроклин-пертит и пертит.

Полевые шпаты большей частью разрушены (серицитизированы, мусковитизированы и пелитизированы).

Обломки пород в песчаниках (от 3 до 10%) представлены главным образом кварцитами, меньше — кремнисто-серицитовыми и другими метаморфическими сланцами, порфирами и неопределимыми эффузивами.

Среди минералов-примесей большое распространение имеют: рудные минералы (ильменит, магнетит, пирит и др.), лейкоксен, гранат, турмалин, апатит; меньше — роговой обманки, эпидота, сфена, пироксена. Подчиненное значение имеют биотит и мусковит.

Цемент в песчаниках по структуре преимущественно поровый, хотя встречается цемент базальный и разъедания. По составу он разнообразный: кремнистый, карбонатный, глинисто-карбонатный, железистый. Карбонатный, как правило, чаще встречается в верхах разреза, кремнистый и железистый — в низах.

Минеральный состав песчаников (в иммерсии) представлен кварцем и полевыми шпатами, причем кварца больше. Тяжелая фракция состоит главным образом из рудных минералов (ильменит, магнетит 20—90%), граната (1—70%), циркона (1—15%), турмалина (от единичных зерен до 4%), апатита (до 18%); меньше и реже — роговой обманки, пироксена, эпидота, ставролита, сфена, анатаза и других.

Конгломераты занимают большое место в нижней части разреза, встречаясь в виде многочисленных линз, прослоев и пластов мощностью от 10—20 см до 1—2 м. Цементом в конгломератах служит разнозернистый неотсортированный песчаник, содержание которого колеблется от 40 до 60% породы. Размеры галек в конгломератах изменяются от 0,3—1 до 10—12 см. Степень окатанности галек и сортировка достаточно высокая: коэффициент окатанности колеблется от 50 до 60.

Для выяснения областей и источников сноса особый интерес представляет состав галек в конгломератах.

Основное место среди галек занимают породы эффузивного комплекса (25—44, редко до 65%): кварцевые порфиры, ортофиры, кератофиры, плагиопорфиры и неопределимые сильно измененные порфиры. Многочисленны в гальках также туфы кварцевых порфиров и ортофиров.

В меньшем количестве присутствуют различные кремневые и окремненные породы (15—30%), кварц (12—20%), кварциты с кварцитовидными песчаниками (10—15%). Среди окремненных и кремневых пород много окремненных известняков и алевролитов палеозоя, окремненных эффузивов, кремней, роговиков и яшмовидных пород. Кварц составляет от 12 до 20% (иногда 35%). Около 10—15% занимают кварциты и кварцитовидные песчаники.

Кроме того, в гальках обнаружены: метаморфические песчаники кварцевого и кварц-полевошпатового состава (8—12%) и сланцы, (серицито-кремнисто-глинистые, кремнисто-серицитовые, алевро-серицито-кремнистые и др.). Структура сланцев лепидобласто-пелитовая. В виде единичных галек присутствуют: лейкократовые граниты (катаклазированные, альбитизированные и порфировидные), грано-диориты, гранит-порфиры, миндалекаменные порфириты и метаморфизованные алевролиты.

Дадим краткое описание главнейших типов пород, которые встречаются в гальках.

Кварцевые порфиры обладают порфировой структурой. Вкрапленники представлены кварцем с реакционной каемкой, частью катаклазированным, плагиоклазом (альбит, реже олигоклаз и андезин) и небольшим количеством калиевого полевого шпата (микроклином). В редких случаях присутствует роговая обманка, пироксен (диопсид) и биотит. Полевые шпаты сильно разрушены; большая часть их нацело изменена вто-

ричными минералами (серицит, каолинит). Среди второстепенных минералов встречаются: рудные, лейкоксен, мусковит, сфен, эпидот.

Для основной массы кварцевых порфиров характерны микропойкилитовая и микропегматитовая структуры; реже присутствует пилотакситовая гранофировая и микрографическая. Довольно часто в основной массе наблюдаются сферолитовые и псевдосферолитовые образования. Иногда в ней присутствуют призматические кристаллы альбита. Нередко породу пронизывают тонкие жилки кварца. Значительная часть кварцевых порфиров окремнена.

Туфы кварцевых порфиров и ортофиров имеют в подавляющем большинстве случаев лито-кристалло-кластическую алевро-псаммитовую структуру. Редко встречаются кристалло-кластическая и лито-кластическая. Величина зерен колеблется от 0,1 до 1—2 мм. Обломки минералов состоят из сильно разрушенных плагиоклазов (андезин №№ 31—43), кварца (часто катаклазированного) и, в меньшей степени, калиевых полевых шпатов (микроклин). Обломки пород представлены измененными порфировыми породами, окремненной основной массой кварцевых порфиров и ортофиров. Из минералов-примесей присутствуют: рудные, апатит, сфен, турмалин, лейкоксен, эпидот, циркон, роговая обманка, мусковит.

Цемент обломков кремнистый (халцедон, опал). Нередко наблюдается интенсивная хлоритизация породы. Часто видна флюидальная текстура. Значительная часть туфов сильно окремнена и разрушена.

Ортофиры, кератофиры, плагио-порфиры имеют ту же структуру и текстуру, что и кварцевые порфиры, отличаясь от них лишь составом вкрапленников. Везде в них отсутствует кварц. В ортофирах вкрапленники представлены калиевыми полевыми шпатами, меньше — плагиоклазами; в кератофирах — среди полевых шпатов значительно меньше калиевых разностей, нежели плагиоклазов, причем большинство зерен последних представлены альбитом. Плагио-порфиры отличаются присутствием во вкрапленниках только плагиоклазов кислого и среднего ряда.

Песчаники метаморфические кварцевые, кварц-полевошпатовые, кварцитовидные, с прожилками кварца. Преобладает псаммитовая структура (0,4—0,8 мм), редко — псефитовая и гранобластовая. Минеральный состав песчаников представлен катаклазированным кварцем, микроклином и плагиоклазом (андезин). Полевые шпаты сильно разрушены (каолинизированы и серицитизированы). Обломки пород (до 10% от всех обломков) состоят из кварцитов, различных кварцевых пород, порфиров и неопределимых эффузивов. Среди минерало-примесей обильны: рудные, лейкоксен, мусковит, биотит, апатит, турмалин. Преобладает цемент соприкосновения, реже встречается цемент разъедания, поровый, обрастания, базальный. Состав цемента кремнистый, глинистый и кремнисто-серицитовый.

Изучение галек в конгломератах показывает, что среди них преобладают гальки кислых эффузивов (кварцевые порфиры, ортофиры и их туфы и другие), окремненных палеозойских карбонатных пород, кварцитов, кварцитовидных, кварцевых и кварц-полевошпатовых метаморфических песчаников, кварца. Подчиненную роль играют гальки метаморфических сланцев, гранитов и др.

В связи с этим следует предположить, что основными породами, слагающими области сноса, являлись прежде всего массивы кислых эффузивов (кварцевых порфиров и их туфов, ортофиров и их туфов и другие), древние осадочные породы преимущественно кластогенного типа (кварциты и кварцитовидные песчаники). Второстепенное значение в составе пород областей питания имели метаморфические сланцы и кислые интрузии (граниты).

Анализ петрографического и минерального состава песчаных пород подтверждает высказанное предположение. Основными минералами в легкой фракции являются кварц, которого несколько больше, и полевые шпаты,

ичем плагиоклазы в них кислые. В тяжелой фракции преобладают гранат, ркон, турмалин, рутил, апатит. Обломки пород в песчаниках состоят в новном из кварцитов, кварцевых пород и кислых эффузивов.

Изучая геологическое строение сопредельных областей с целью выявния комплексов пород, сходных с описанными в гальках, приходится ийти к выводу, что нигде в окружении (южная оконечность Верхоянского хребта ([4-7]), Алданский щит ([5,8,9]), Байкало-Патомское нагорье ([5,10]) др.) нет обширных площадей, сложенных кислыми эффузивами доюрского возраста, могущих дать столь обильный материал. Преобладание порфиов в гальках конгломератов и большое количество кислых эффузивов сре обломков пород в песчаниках говорит о широком развитии и близком сположении источника сноса от области накопления, ибо неустойчивые разрушению порфиры не выдержали бы длительной транспортировки. ижайшие к этому району значительные выходы порфиров имеются лишь Витимо-Патомском нагорье, расстояние до которого 900—1000 км.

Вероятнее всего, интенсивный привнос грубого кластического материа в бассейн среднего течения р. Амги в период накопления рассматриваей толщи происходил с север-северо-запада, частично с северо-востока, е. из внутренних частей Амгино-Алданской депрессии и Вилюйской синклизы, где, по-видимому, были широко развиты массивы древних (доюрих) порфиров. Подтверждением этого предположения являются данные М. Чумакова и Е. А. Нечаевой, которые считают, что генезис изученх ими кислых туфов и туффитов верхнедевонского возраста на р. Кемндяе надо связывать с вулканической деятельностью, проявившейся где-то центральных частях современной Вилюйской синеклизы. Не исключе, что в этих же областях кроме порфиров широко развиты доюрские клаогенные образования (кварциты, метаморфические песчаники и др.), торые также служили источниками питания. Кроме того, источниками оса являлись, по-видимому, пермские и метаморфические песчаники Заадного Верхоянья.

В заключение отметим, что, несмотря на значительную роль в привносе адков из внутренних частей Вилюйской синеклизы, не следует исключать зможность сноса с юга, юго-запада и юго-востока. Несомненно, в формивании громадной Амгино-Алданской нижнеюрской аллювиальной равны принимали участие также реки, стекающие с Алданского щита и южх цепей Верхоянских гор, но их роль в привносе материала была, види, незначительной.

Всесоюзный аэрогеологический трест

Поступило
19 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Арсеньев, В. А. Иванова, Вопр. геол. Азии, 1, Изд. АН СССР, 1954. [2] А. А. Биджиев, Тр. Всесоюзн. аэрогеологич. треста, № 2 (1956). [3] В. А. Вахраев, Ю. М. Пушаровский, Вопр. геол. Азии, 1, Изд. АН СССР, 1954. [4] В. Вихерт, Тектоника, вулканизм и история геологического развития Западного Верхоянья, Автореф. диссертации, Якутск, 1955. [5] Геологическая карта Сибирской платформы. Масштаб 1 : 1 500 000, М., 1957. [6] Ю. К. Дзевановский, Матер. по всесоюзн. геол. инст., общ. сер., Сборн. 8, 1948. [7] Т. С. Кирусенко, Тр. Якутск. фил. АН СССР, сер. геол., Сборн. № 4, 1959. [8] Д. С. Коржинский, Стратиграфия СССР, 1, Докембрий, Изд. АН СССР, 1939. [9] Е. М. Лазько, Геологическое строение западной части Алданского кристаллического массива, Львов, 1956. [10] В. А. Обручев, Стратиграфия СССР, 1, Докембрий, Изд. АН СССР, 1939.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ГЕОЛОГИЯ

А. Я. ДУБИНСКИЙ и Л. А. ВАРДАНЯНЦ

СКЛАДЧАТЫЙ ФУНДАМЕНТ ЯСЕНСКО-ЛЕНИНГРАДСКОЙ АНТИКЛИНАЛЬНОЙ ПОЛОСЫ В СЕВЕРО-ЗАПАДНОМ ПРЕДКАВКАЗЬ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 3 VI 1960)

До самого последнего времени кристаллические породы эпипротерозой ского фундамента Предкавказья были вскрыты только в скважинах Таган рога, Ростова-на-Дону и в расположенных к югу от них маргаритовской кущевских скважинах (1). Этот район составляет юго-восточную, весьм суженную часть Украинского кристаллического массива, названну А. Я. Дубинским Азовской антеклизой. К востоку от р. Кальмиус она по гружается глубоко под мощный (350—1000 м и более) покров меловых кайнозойских отложений, залегающих почти горизонтально.

В конце 1959 г. глубокая скважина треста «Краснодарнефтеразведка» пробуренная в районе ст. Камышеватской (около 40 км к ЮЗ от Ейска) вскрыла на глубине 2530 м резко дислоцированные гранитизированны гнейсы и их каолиновую кору выветривания, на которой почти горизонтали но залегают отложения апта или альба. По кристаллическим породам сква жина прошла до глубины 2574 м. Нижеследующее описание таких поро составлено по двум образцам. Один из них (кора выветривания) из интер вала 2530—2534 м, а второй (гнейс) из интервала 2570—2574 м.

По внешнему виду этот гнейс представляет собой серую, с чуть заметны зеленоватым оттенком мелкозернистую породу, обладающую неясной поло счатостью, почти параллельной оси керна. Под микроскопом структура гней са грано- и часто лепидогранобластовая. Размер зерен от 0,1 до 0,5 мм Главные компоненты: кварц, кислый плагиоклаз (альбит-олигоклаз ил близкий к нему) и биотит. Плагиоклаз часто без двойников или с неясным двойниками, как это наблюдается у олигоклаза и близких к нему плагио клазов; довольно сильно серицитизирован. Биотит почти нацело хлорити зированный, испещренный мелкозернистыми и точечными выделениями ти тановых минералов — продуктов распада самого биотита. Акцессорны в повышенном количестве апатит и, особенно, магнетит и титаномагнетит, благодаря чему порода обладает довольно значительной магнитностью Вторичные минералы: серицит, хлорит, лейкоксен, сфен, карбонаты. П происхождению — это биотитовый плагиогнейс, образовавшийся, вероят но, по аркозовому песчанику, обогащенному железорудными минералами По аналогии с породами кристаллического фундамента платформы можн отнести этот гнейс к архею или к нижней свите нижнего протерозоя.

Гнейс пронизан неправильной инъекцией блёдно-розовой гранитоидно породой, похожей на втеки метасоматического микроклинового гранита породах архея и протерозоя в фундаменте Русской платформы. Под микро скопом видна порфиробластовая структура этой породы. Порфибласт имеют размер до 4 мм и больше и представлены частично серицитизирова ным и пелитизированным плагиоклазом и совершенно свежим микрокл ном. Промежуточная масса между порфиробластами состоит из мелки (0,3 и до 1,0 мм) зерен плагиоклаза, кварца, микроклина и в подчиненно количестве чешуй биотита и участков с мирмекитовым строением. Ясн наблюдается местами катакластическая структура и метасоматическое з мещение первоначальных минералов (в основном это плагиоклаз) кварце

микроклином. И здесь микроклин совершенно свежий; плагиоклаз же врушен, как и в порфиробластах. Порода инъекции определяется как едрение плагиогранита, подвергшегося частичному катаклазу и последудей метасоматической гранитизации.

Образец из коры выветривания как в керне, так и под микроскопом имеоблик, обычный для полностью каолинизированных и серицитизирован-

Рис. 1. Схема распространения домезозойских образований в Северо-Западном Предкавказье и прилегающих территориях. *1* — докембрийские кристаллические породы; *2* — средний — верхний девон; *3* — нижний карбон; *4* — средний карбон; *5* — верхний карбон. *I* — Ясенско-Ленинградская антиклинальная полоса; *II* — Каневско-Березанская антиклинальная полоса

ых пород гранитоидного состава (граниты, плагиограниты, гранито-гнейы и т. п.).

Геологическое строение района, где расположена камышеватская скваина, характеризуется наличием небольших брахиантиклинальных подятий, протягивающихся в виде цепочки в широтном направлении вдоль жного склона Азовской антеклизы (рис. 1). Общее протяжение этой цепочи поднятий, выделяемой под названием Ясенско-Ленинградской антиклиальной полосы, достигает приблизительно 120 км.

Отдельные поднятия данной полосы представляют собой вытянутые в широтном направлении брахиантиклинали, сложенные меловыми отложеиями, покоящимися на домезозойском складчатом фундаменте. Породы оследнего, вскрытые многочисленными глубокими (до 2100—2500 м) разедочными скважинами, представлены в ближайших к данному району кважинах, ясенской и щербиновской № 6, серыми песчано-глинистыми ариллитами и алевролитами нижнего карбона, а также зеленовато-серыми и расно-бурыми конгло-брекчиями среднего — верхнего девона (²). На укаанном выше протяжении антиклинальной полосы уже разведаны шесть тдельных поднятий, из которых самым западным является то, на котором асположена камышеватская скважина. Имеет существенное значение то, то в сводах этих поднятий отложения мелового возраста залегают в боее западных поднятиях антиклинальной полосы, по сравнению с ее восточными поднятиями, на более древних образованиях. Так, на востоке, сводах Ленинградской, Старо-Минской и Албашинской структур меловые тложения залегают на нижнем карбоне, в Щербиновской и Ясенской структурах — на девоне и часто на нижнем карбоне, а в самой западной Камышеватской структуре в ядре складки появляются породы эпипротерозойкого кристаллического фундамента. Это указывает на то, что в западном

направлении общий шарнир антиклинального поднятия домезозойско складчатого фундамента Ясенско-Ленинградской антиклинальной полос испытывает воздымание по мере приближения к какому-то субмеридионал ному поперечному поднятию, находящемуся, надо полагать, в погребенн состоянии под отложениями Азовского моря. По другую сторону от это субмеридионального поднятия, уже в западной части Азовского моря и северной части Степного Крыма, шарнир антиклинальной полосы вно погружается. Крайним западным участком этой полосы можно считать Н воселовское поднятие Северного Крыма, в котором скважинами вскры отложения каменноугольного возраста того же состава ([3]), что и в Северно Предкавказье. Представляет интерес то, что в современном структурно плане западная часть Ясенско-Ленинградской полосы опущена глубже, че восточная (глубины, соответственно, 2530 и 2200 м), что связано с более и тенсивным прогибанием этой части мезозойского Азово-Кубанского пр гиба по сравнению с более восточными его участками.

Южнее Ясенско-Ленинградской антиклинальной полосы имеется друга аналогичная полоса, называемая Каневско-Березанской (см. рис. 1). Вполн возможно, что и эта антиклинальная полоса продолжается в западном н правлении в пределах Азовского акватория. Можно предполагать, что здесь в строении сводов отдельных составляющих полосу антиклинальны поднятий участвуют складчатые отложения девонского возраста и пород докембрийского кристалличского фундамента.

Приведенные выше данные позволяют с достаточной обоснованность наметить главные этапы развития структур на территории Северо-Западн го Предкавказья в среднем палеозое. Последовательное появление, пр движении на запад вдоль Ясенско-Ленинградской антиклинальной полосы нижнекаменноугольных, девонских и докембрийских образований, выходя щих на пенепленизированную донижнемеловую поверхность, указывает н залегание девонских конгло-брекчий непосредственно на размытой поверх ности кристаллического фундамента. Это полностью совпадает с условиям залегания среднего и верхнего девона на северном крыле Украинского кри сталлического массива в южном Донбассе, а также на больших площадях районе Сталинграда и Воронежского кристаллического массива. Накоп лению девонских конгло-брекчий предшествовал длительный размыв кри сталлического фундамента. Возможно, что породы некоторой части облом ков, составляющих конгло-брекчию, имеют докембрийский возраст, однак преобладающая их часть имеет гораздо более молодой возраст. Возможна область размыва, откуда приносились эти обломки пород, продолжает оста ваться неясной ([2]). На конгло-брекчии девона непосредственно налегаю песчано-глинистые отложения нижнего карбона, которыми начинается эта мощного осадконакопления в Предкавказье и Большом Донбассе в течени каменноугольного периода и раннепермского времени.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт

Поступило
31 V 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. А. Варданянц, А. Я. Дубинский, ДАН, 129, № 4 (1959). [2] А. Я. Д бинский, Геол. нефти и газа, № 5 (1960). [3] Геология и нефтегазоносность степно и предгорного Крыма, М., 1958.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ГЕОЛОГИЯ

В. В. ЗАКРУТКИН

ОБ АНАБАРСКИХ ПСЕВДОТАХИЛИТАХ И ИХ ВОЗРАСТЕ

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 21 VI 1960)

Впервые псевдотахилиты на Анабарском щите были описаны Б. Н. Рожовым, Г. Г. Моором и Б. В. Ткаченко ([4]) и позже отмечены М. И. Рабкиным ([3]). Однако вопрос об их возрасте этими авторами не рассматривался. В отличие от других районов СССР — таких, как Алданский щит ([1]), Забайкалье ([5]) и Украина ([2]),— псевдотахилиты на Анабарском щите встречены нами не в единичных выходах, а повсеместно, во всех петрографических разностях пород архея. Они залегают в различных гранитах, гиперстеновых гнейсах (эндербитах), амфиболовых и биотитовых гнейсах, амфиболитах, основных породах чернокитового ряда и др. Приуроченность этих образований к определенным поясам, линиям или зонам не установлена. Они распространяются локально в виде отдельных очагов, поражающих кристаллические породы на небольших площадях в десятки или сотни квадратных метров.

Псевдотахилиты выполняют жилки неправильной формы с пережимами, раздувами и нередкими угловатыми искривлениями. Мощность их колеблется от долей миллиметра до 10—15 см. Контакты в подавляющем большинстве случаев, четкие, резкие.

Часто участки породы, интенсивно насыщенные жилками псевдотахилитов, ограничены двумя резкими параллельными прямыми линиями контактов. Внутренняя часть участка представляет собой брекчию, сцементированную псевдотахилитом. Мощность брекчированных зон не превышает, как правило, 50—70 см. Однако даже в пределах одного обнажения можно наблюдать несколько таких зон. Форма фрагментов в брекчии разнообразная: угловатая, округлая галькоподобная, с бухтообразными выемками. Петрографический состав их тот же, что и вмещающей породы. Амплитуду и направление смещения разделенных брекчией участков удается установить далеко не в каждом случае. Однако в нескольких обнажениях измеренная амплитуда не превышала 15 м. Так, например, в одном из обнажений по рассланцованному и перемещенному ксенолиту ультрабазита в биотитовом граните смещение определено в 9,5—10 м относительно неперемещенной части ксенолита. Направление смещения, очевидно, было горизонтальным или близким к нему.

Микроскопически псевдотахилиты представляют собой бурую или черную непрозрачную бесструктурную массу с радиально-лучистыми лейстами плагиоклаза, в которой утоплены многочисленные катаклазированные обломки плагиоклаза, кварца или вмещающей породы. При контактировании с ультрабазитами в псевдотахилитах, в отличие от аналогичных образований Забайкалья ([5]), наблюдаются резорбированные опацитизированные зерна сильно обесцвеченных и хлоритизированных амфибола и биотита. Центральная часть жилок обычно представлена бурой стекловатой массой. Размеры обломков здесь не превышают 1—2 мм. В периферической части жилок масса псевдотахилита заметно темнеет до черного цвета. Обломки здесь мельчают и измеряются сотыми долями миллиметра. Псевдотахилиты основных и ультраосновных пород обладают довольно высоким показате-

лем преломления стекла (около 1,570), в то время как стекло псевдотах литов из гранитов и кислых по составу гнейсов обладает более низким N = 1,555—1,560. Любопытно, что плагиоклазы из обломков псевдотахили полностью соответствуют по своим оптическим свойствам и составу плаг клазам вмещающих пород, тогда как цветные минералы (пироксены, амф болы, биотит) оптически существенно отличаются от одноименных мине лов вмещающих пород.

Кроме обломков различных архейских пород в одной из псевдотахил товых брекчий в центре водораздела рр. Токур и Эгерей нами был встреч угловатый фрагмент траппа, сцементированный псевдотахилитом с обло ками архейских гранито-гнейсов. Размеры фрагмента по длинной оси око 20 см. Микроскопически трапп представляет собой долерит с офитов структурой, состоящий из плагиоклаза № 55—60 (50%), иногда зонально (центр № 55—60, периферия — около № 40), моноклинного пироксе (40%), ромбического пироксена (3—4%), и титаномагнетита (3—4% В небольших количествах присутствуют хлорит, амфибол; встречены един ные зерна оливина, несколько зерен микроклина с вростками кварца, также отдельные зерна кварца с волнистым угасанием. В отдельных зерн минералов долерита отчетливо проявляются следы катаклаза.

Псевдотахилит представляет собой стекловатую массу с многочисл ными мельчайшими лейстами плагиоклаза. В контакте с фрагментами гр нито-гнейсов или траппа псевдотахилит в шлифе чернеет, а количество лей плагиоклаза резко сокращается вплоть до полного их исчезновен N стекла = 1,562. Кроме указанного крупного, различимого макроскопи ски фрагмента траппа, в шлифе наблюдались несколько мелких (до 2—3 м угловатых обломков долерита, утопленных в псевдотахилите. Некоторы особенностями отличаются гранито-гнейсы из обломков в брекчии. Наря с неизменными блоками этой породы встречаются гранито-гнейсы, на ко рых в значительной степени сказывается приконтактовое влияние трап (интенсивная серицитизация плагиоклаза, появление микропегмати кварц-биотитового симплектита и пр.).

Находка траппа в псевдотахилитах проливает свет на вопрос об их в расте и довольно отчетливо определяет нижнюю границу времени их об зования. Эта находка позволяет расценивать их как послетрапповые, т. как мезозойские или, точнее, как послераннетриасовые.

В вопросах генезиса рассматриваемых пород мы присоединяемся к взг дам Л. И. Салопа ([5]) и Э. Б. Наливкиной и С. Ф. Паламарчук ([2]) о происхо дении псевдотахилитов путем переплавления за счет теплоты трения в интенсивных кратковременных подвижках в условиях жесткой среды. Вп не очевидно, что подобные процессы могли происходить лишь в верх структурных горизонтах земной коры, где отсутствие высоких давле препятствовало возникновению мобильных, пластичных конструкций, дающих высокого эффекта трения.

Это положение подтверждается установленным послераннетриасов возрастом псевдотахилитов; в это время процесс их образования мог п исходить лишь в условиях непосредственной близости к поверхности.

Не исключена возможность, что возникновение псевдотахилитов яв ется отражением тех движений, которые в обрамлении Анабарского ш привели в ранней юре к образованию трубок взрыва.

Ростовский-на-Дону
государственный университет

Поступило
28 V 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. С. Коржинский, Тр. Центр. научно-иссл. геол.-разв. инст., в. 86 (19
[2] Э. Б. Наливкина, С. Ф. Паламарчук, Матер. Всесоюзн. научно-иссл. г инст., нов. сер., в. 21, петрографич. сборн. № 2, 1957. [3] М. И. Рабкин, Тр. Нау иссл. инст. геол. Арктики, 87 (1959). [4] Б. Н. Рожков, Г. Г. Моор, Б. В. Т ченко, Тр. Арктич. инст., 66 (1936). [5] Л. И. Салоп, Изв. АН СССР, сер. ге № 5 (1949).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ГЕОЛОГИЯ

И. С. МУРАВЬЕВ

СТРАТИГРАФИЯ И ФАЦИАЛЬНОЕ СТРОЕНИЕ ВЕРХНЕПЕРМСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ В БАССЕЙНЕ СРЕДНЕГО ТЕЧЕНИЯ р. ПЕЧОРЫ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 18 VI 1960)

Впервые наиболее детально верхнепермские отложения в указанном йоне были изучены В. К. Ливановым ([3]) и Т. А. Добролюбовой ([1]), разботавшими местные схемы их стратиграфического расчленения. Однако ршрутный характер исследований не позволил в то время названным геогам подметить характерные черты их фациального строения. Последние нашли своего отражения и в более поздних работах, посвященных рхнепермским отложениям бассейна Средней Печоры ([4-6]).

Исследования, проводившиеся автором в последние годы на Средней ечоре, показали, что широко развитые здесь на поверхности верхнепермие напластования имеют сложное фациальное строение, которое должно итываться как при палеогеографических реконструкциях, так и при разботке детальной стратиграфической схемы.

Фациальные особенности верхнепермских отложений хорошо выявляются при сопоставлении разрезов, находящихся на участке меридионального течения р. Печоры между Щугором на юге и Перебором на севере. с. Усть-Щугор рассматриваемые напластования образуют широкую синклинальную складку. На западном крыле ее, в обрыве левого берега р. Печоры, против устья Щугора, вскрываются три толщи пород: нижняя — пестроцветная, средняя — сероцветная, верхняя — пестроцветная.

Нижняя, пестроцветная, толща пород (наблюдаемой мощностью около м) сложена небольшими переслаивающимися пачками песчаников, алевролитов и аргиллитов. В толще на разных уровнях залегают пропластки ергелей и известковистые конкреции.

Средняя, сероцветная, толща пород состоит из чередования песчаников, левролитов и аргиллитов с линзами известняков и с карбонатно-железистыми конкрециями. Здесь же находятся небольшие линзы углей и плохо хранившиеся остатки флоры. Общая мощность толщи, включая и закрытую часть разреза порядка 250 м, составляет 500 м.

Верхняя, пестроцветная толща пород (видимой мощностью около 150 м) ложена чередующимися алевролитами и аргиллитами с известковистыми онкрециями, песчаниками и небольшими линзами известняков.

Описанный разрез верхнепермских отложений можно нарастить за счет ижних горизонтов, вскрывающихся на противоположном крыле синклинали, в нижнем течении р. Щугор. Здесь, в 4 км от устья реки, выступают в иде небольшой скалы песчаники и конгломераты средней сероцветной олщи. Выше по реке следует закрытый интервал обнажения, соответствующий верхней части нижней, красноцветной толщи. Еще выше по реке, почти непрерывном разрезе, прослеживаются нижние горизонты этой же естроцветной толщи мощностью около 200 м и их постепенный переход в рригенные песчано-глинистые породы с морскими окаменелостями, характерными для кунгурского яруса. Среди них отмечены: Nodosaria cf. postarbonica Spond., N. magacephala Solot., Glomospira aff. bipartita Solot. определения И. Н. Тихвинского), Lingula aff. arctica Milorad., Krotovia seudoaculeata Krot., Pustula praepermicus Tshern., P. cf. irginae Stuck., roductus aagardi Toula, Linoproductus cf. cancriniformis Tschern., Rhynopora nikitini Tschern. и др. (определения М. Г. Солодухо).

Следующий наиболее полный разрез верхнепермских отложений наблюдался на р. Березовке, в 30 км севернее вышеописанного. Здесь рассмат-

риваемые напластования образуют Березовско-Переборскую антиклинальную складку. В своде складки выступает нижняя пестроцветная толща а на крыльях — средняя, сероцветная, причем мощность последней по сравнению с усть-щугорским разрезом возрастает в 2,5 раза. На западном крыле складки, в нижнем течении р. Березовки и по правому берегу р. Печоры несколько выше устья Березовки, обнажается вышележащая толща пород но она по литологическим особенностям резко отличается от той, которая залегает на сероцветных породах у с. Усть-Щугор. Эта новая толща пород (мощностью более 600 м) сложена зеленовато-серыми и розоватыми слабо сцементированными, часто косослоистыми песчаниками с небольшими пропластками коричневато-красных аргиллитов и алевролитов. В толще на разных уровнях встречаются пачки крупногалечных конгломератов, галька из краснокрашенных глин и песчанистые конкреции. В. К. Ливановым нижняя пестроцветная толща пород в разрезе на р. Березовке была отнесена к пестроцветной свите, покрывающая ее толща сероцветных пород — к печорской свите, а вышележащая, только что отмеченная толща была выделена им в березовскую свиту. Березовская свита при сопоставлении описанных разрезов принималась обычно за фациальный аналог верхней устьщугорской пестроцветной толщи. В действительности, как выявилось в процессе площадных геологосъемочных работ, в сводном разрезе коренных образований она занимает более высокое стратиграфическое положение и отделена от усть-щугорской пестроцветной толщи поверхностью размыва. Отсутствие последней на р. Березовке объясняется замещением ее пород на сероцветные, вследствие чего они становятся неотличимыми от подстилающих их сероцветных же пород печорской свиты. Вклинивание красноцветных пород в сероцветные наблюдалось на водоразделе рр. Щугора и Березовки, в верхнем течении руч. Герасим-Ёль и на правом берегу р. Печоры, против устья р. Б. Сопляс. Очень хорошо оно фиксируется в разрезах скважин механического бурения, заложенных в створе проектируемой через р. Печору Усть-Войской плотины. Как в обнажениях, так и в разрезах скважин отмечается частое переслаивание сероцветных пород, характерных для печорской свиты, с красновато-коричневыми и голубовато-серыми песчаноглинистыми породами, характерными для верхней пестроцветной толщи. Наряду с замещением красноцветных пород сероцветными по направлению на север происходит и частичный размыв их за счет трансгрессивного налегания березовской свиты.

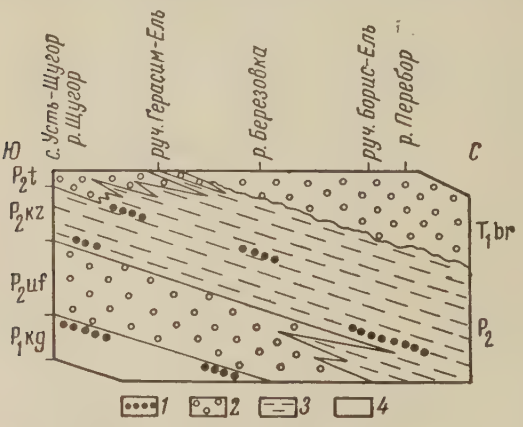


Рис. 1. Схема фациально-стратиграфических взаимоотношений верхнепермских образований бассейна Средней Печоры. *1* — горизонты с фауной; *2—4* — фации: *2* — лагунно-континентальные пестроцветные песчано-глинистые, *3* — лагунно-континентальные сероцветные песчано-глинистые, *4* — морские песчано-глинистые и карбонатные

При дальнейшем прослеживании разрезов верхнепермских образований выявляется, что еще далее на север и нижняя пестроцветная толща замещается сероцветными угленосными породами. Так, например, в разрезе на руч. Борис-Ёль, в 18 км севернее р. Березовки,в сводовой части все той же Березовско-Переборской антиклинальной складки, в составе нижней пестроцветной толщи содержатся довольно мощные пласты сероцветных пород с пропластками углисто-глинистых сланцев и плохо сохранившимися отпечатками флоры. В том, что эта часть разреза принадлежит нижней, пестроцветной, толще, нельзя сомневаться, так как она находится непосредствен-

под хорошо выдержанным в разрезах пелециподовым горизонтом. В со-
нем, более северном разрезе, в приустьевой части р. Перебор под этим
пелициподовым горизонтом вместо пестроцветной толщи залегают серо-
етные породы, среди которых находятся всего лишь два маломощных пла-
пестроцветов.

Второй вопрос, на котором необходимо остановиться, касается корреля-
верхнепермского разреза бассейна Средней Печоры с общепринятой
растной шкалой пермской системы. При картировании выяснилось, что
езовская свита, причислявшаяся ранее без достаточных оснований к та-
скому ярусу ([5], [6]), отвечает нижним горизонтам развитой в соседних
йонах (бассейн Б. Сыни) нижнехейягинской свиты, возраст которых по
уне филлопод определяется как нижнетриасовый ([2]). Непосредственно под
хней пестроцветной толщей, в зоне стыка пестроцветных фаций с серо-
етными, находится хорошо выдержанный горизонт с пелециподами. При
нографическом изучении пермской фауны пелеципод, предпринятом
К. Гусевым, удалось установить, что в комплексе форм содержатся такие
менты, которые сближают его с комплексом пелеципод, типичным для та-
ского яруса. Наиболее характерны следующие формы: Anthraconauta
nskiensis (Fedot.), A. cherdinzevi Gus., Anthraconauta sp. n., Abiella con-
na (Jones), Palaemutela monstruosa sp. n., P. corpulenta sp. n., Mrassiella?
ovata (Jones), Mrassiella? bella sp. n., M.? gracilenta sp. n. и др.

Другой, не менее выдержанный, пелециподовый горизонт встречен в
контактовой зоне средней, сероцветной, толщи с нижней пестроцветной
щей. Этот горизонт, по определениям А. К. Гусева, содержит: Anthra-
auta trigonalis Khalf., A. lata Khalf., A. obliqua Khalf., Palaeomutela
enuata sp. n., P. cultellata sp. n., P. doratioformis Gus. (MS) и др. В ком-
ксе форм находятся такие элементы, которые его сближают с комплек-
пелеципод, характерным для белебеевской свиты казанского яруса.
остатков верхнепермской флоры, по заключению Х. Р. Домбровской,
сь встречаются такие формы, которые отсутствуют в более высоких го-
зонтах печорской свиты. Близкие к этим данные об относительном возра-
пород получены при анализе споро-пыльцевого спектра верхнепермского
реза и остатков остракод. Учитывая выявленный характер стыка фаций,
жно более уверенно высказаться и относительно возраста пестроцветных
щ в разрезе у с. Усть-Щугор, лишенных органических остатков. Оче-
дно, что верхняя пестроцветная толща пород целиком принадлежит та-
скому ярусу, а средняя сероцветная — казанскому ярусу. По стратигра-
ическому положению возраст нижней пестроцветной толщи определяется
уфимский. Интересно, что в сероцветных аналогах этой толщи в более
ерных районах наряду с верхнепермскими находятся и нижнепермские
атки флоры.

Таким образом, устанавливается, что в состав сероцветной угленосной
щи, называемой на Средней Печоре печорской свитой, входят осадки
мской свиты, казанского и татарского ярусов. В меридиональном на-
влении стратиграфический диапазон этой угленосной толщи непрерывно
еняется. Наиболее узким он является южнее широты с. Усть-Щугор
с. 1), где ее осадки можно принять за аналоги казанского яруса, и наи-
ее широким — севернее р. Перебор, где они представляют образования
й верхней перми.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
15 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Т. А. Добролюбова, Е. Д. Сошкина, Общ. геол. карта Европейск. части
Р (Сев. Урал), л. 123, Тр. Ленингр. геол.-гидро-геод. треста, 8 (1935). [2] Ф. И. Енцо-
Л. Л. Хайцер, ДАН, **129**, № 4 (1959). [3] В. К. Ливанов, Результаты геол.-
. работ в Ухто-Печорск. районе и на о. Вайгаче, Чибью (1929—1932). [4] В. И. Ча-
ш е в, Тр. Коми филиала АН СССР, № 5 (1957). [5] В. И. Чалышев, Изв. Коми
иала Всесоюзн. географ. общ., в. 5 (1959). [6] А. А. Чернов, Производительные
ы Коми АССР, 1 (1953).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ГЕОЛОГИЯ

М. С. НАГИБИНА и Т. В. МОЛЧАНОВА

О СТРУКТУРНОМ ПОЛОЖЕНИИ МЕЗОЗОЙСКИХ ГРАНИТОВ В МОНГОЛО-ОХОТСКОЙ ЗОНЕ И ПРИЛЕГАЮЩИХ РАЙОНАХ СТАНОВОГО ХРЕБТА

(Представлено академиком Н. С. Шатским 20 VI 1960)

Как известно из литературы, внедрение крупных гранитных масс по вр мени обычно совпадает с главными этапами формирования складчаты структур геосинклинальных областей и периодом замыкания последних.

В пределах Монголо-Охотского пояса внедрение крупных гранитны масс происходило в эпоху нижнего, среднего и верхнего палеозоя. Масс вы гранитоидов этого времени образуют сложные, местами инъекционны контакты с вмещающими толщами и имеют форму, конкордантную по отн шению к простиранию складчатых структур герцинского возраста. Грани ным интрузиям герцинского этапа свойственны широко развитые процесс ассимиляции пород кровли, обилие ксенолитов, наличие гибридных фаций эндоконтакте и метасоматических образований в зоне экзоконтакта.

Кроме широко распространенных палеозойских гранитов в отдельны районах Монголо-Охотского пояса еще в 30-х годах было установлено н личие и более молодых гранитов послеюрского возраста. В результате геол гических работ последнего десятилетия, проводимых учреждениями Мин стерства геологии, а также тематических тектонических исследований Ге логического института АН СССР мезозойские граниты были выделены как самых различных частях Монголо-Охотского пояса, так и за его пределами в зоне протерозойской складчатости Станового хребта.

Особое структурное положение мезозойских гранитоидов Тихоокеанско зоны заслуживает специального изучения, на что впервые обратил вниман Н. С. Шатский. По его поручению в последние годы мезозойские интрузи восточной части Монголо-Охотского пояса в пределах советского и кита ского Верхнего Приамурья были изучены М. С. Нагибиной.

В перечисленных районах мезозойские граниты, по сравнению с пале зойскими, имеют ограниченное распространение, они образуют мелкие шт ко- и дайкообразные тела, массивы размером 100—150 км² и, значитель реже, более крупные массивы, достигающие 300—400 км². Мезозойские гр ниты здесь приурочены к крупным продольным разломам или зонам разл мов северо-восточного простирания, пересекающим мезозойские и древн докембрийские отложения, к более мелким поперечным разломам мериди нального и северо-западного простирания, а также к участкам пересечени этих разломов. Мезозойские граниты прорывают не только юрские и мел вые отложения, выполняющие прогибы (наложенные на палеозойские более древние структуры), но и метаморфические толщи палеозойского докембрийского возраста. Наиболее крупные массивы мезозойских гран тов располагаются вдоль более древних «обновленных» в мезозое глубоки разломов, разделяющих различные палеозойские и мезозойские структу ные зоны — на границе древнего Гонжинского выступа и Верхне-Амурско палеозойской геосинклинальной зоны, вдоль границы Приаргуньского а тиклинория и прилегающих с северо-запада и с юго-востока геосинклинал ных зон (Цаган-Олуевский, Междуреченский и другие массивы). Внутр

мезозойских прогибов гранитные интрузии «сидят» также на разломах и наи более часто образуют тела, дискордантные по отношению к простиранию складчатых структур.

Аналогичное структурное положение занимают мезозойские граниты и в других районах Монголо-Охотского пояса (в Восточном Забайкалье, в Зачикойской тайге и в Западном Приохотье). Наиболее крупные массивы, площадью до 5000—6000 км², и цепочки более мелких массивов мезозойских гранитов располагаются вдоль системы краевых разломов Монголо-Охотского пояса (Шилкинского, Северо-Янканского и Северо-Удского).

Состав мезозойских гранитов довольно разнообразен, наиболее распространенными разновидностями являются биотито-роговообманковые и аляскитовые биотитовые граниты с аллотриоморфнозернистой и пегматоидной структурой. В контакте с вмещающими породами мезозойские граниты обычно переходят в гранит-порфир, гранодиорит-порфиры и кварцевые порфиры. В отдельных случаях, при внедрении гранитоидов по разломам в толщи древних метаморфических пород палеозоя или докембрия (в Зее-Селемджинской зоне или в пределах Гонжинского выступа), в своих апикальных частях интрузивные гипабиссальные тела переходят в субвулканические породы — кварцевые порфиры, фельзиты и агломератные туфы.

Для мезозойских гранитов характерно обилие связанных с ними жильных образований среднего и кислого состава: диорит-порфиритов, фельзитов, реже аплитов, а также кварцевых, кварцево-полевошпатовых, хлорит-эпидотовых, карбонатных и других жил, с которыми связаны концентрации различных редких и цветных металлов, флюорита и золота.

Внедрение мезозойских гранитов в пределах Монголо-Охотского пояса было многократным и неодновременным в различных его частях. Так, в Восточном Забайкалье известны гранитные интрузии послесреднеюрские, доверхнеюрские и послеверхнеюрские. В Верхнем Приамурье и Северном Дунбае известны интрузии послеверхнеюрские, но донижнемеловые, и посленижнемеловые. В Западном Приохотье — послеверхнеюрские, посленижнемеловые и послеверхнемеловые.

За последние годы (1952—1959 гг.) различными геологами (М. Н. Петрусевичем, Ю. К. Дзевановским, В. Н. Мошкиным и др.) установлено широкое распространение мезозойских гранитов в пределах Станового хребта, граничащего с севера с Монголо-Охотским поясом. Область Станового хребта сложена кристаллическими сланцами, гнейсами и гранито-гнейсами нижнепротерозойского, а в отдельных участках, возможно, и архейского возраста, среди которых мезозойские отложения встречаются лишь в отдельных узких грабенах и грабен-синклиналях, где они представлены верхнеюрскими и нижнемеловыми континентальными (слабо угленосными) и вулканогенными отложениями. Возраст гранитоидов устанавливается как послеверхнеюрский и посленижнемеловой, на основании их соотношений с мезозойскими континентальными образованиями (Удский комплекс В. Н. Мошкина и др.). Эти гранитоиды, так же как и в области Монголо-Охотского пояса, приурочены к глубоким разломам, которые секут древние отложения и ограничивают мезозойские грабены и грабен-синклинали.

Мезозойские гранитоиды в пределах Станового хребта образуют крупные массивы, достигающие 4000 км², которые часто имеют неправильную форму, но в общем вытянуты в северо-восточном направлении. Внутренние части крупных массивов сложены хорошо раскристаллизованными порфировидными гранитами, гранодиоритами, кварцевыми диоритами и диоритами. В приконтактовых частях средне- и крупнозернистые порфировидные породы, по наблюдениям Ю. К. Дзевановского, переходят в порфировые разновидности гипабиссального и субвулканического характера и эффузивные образования, сопровождающиеся туфами. В некоторых массивах наблюдаются резкие эруптивные контакты с вмещающими кристаллическими породами, с образованием в эндоконтакте лишь узкой зоны мелкозернистых гранит-порфиров и гранодиорит-порфиров.

Из имеющихся в литературе примеров, некоторые разновидности этих гранитоидов близки к оловоносным герцинским гранитоидам Саксонии, Альтенберга, Цинвальда и других районов, относящимся к так называемой вулканической ассоциации (Кеннеди, Клоос и Штилле), также внедрившимся в древние кристаллические толщи докембрия в пределах срединных массивов западноевропейских герцинид.

Цепочки крупных мезозойских массивов Станового хребта располагаются в осевой его части и образуют полосу протяженностью свыше 600 км. Их внедрение по времени совпадает с образованием здесь крупного сводового поднятия северо-восточного простирания, разделяющего системы глубоких мезозойских прогибов, формировавшихся к югу от него, в краевой части Монголо-Охотского пояса и к северу — в краевой части Алданского щита.

Сравнительно небольшие тела мезозойских гранитоидов известны и в южной части Алданского щита, где они также прорывают кристаллические породы архея, кембрийские осадки платформенного чехла и континентальные юрские отложения, выполняющие прогибы, наложенные на древнюю платформу.

Описанное структурное положение мезозойских гранитоидов в Монголо-Охотском поясе и прилегающих древних структурных зонах (Становом хребте и Алданском щите Сибирской платформы) не позволяет рассматривать эти гранитоиды как образования, свойственные геосинклинальной стадии развития этих территорий. Внедрение их связано с наложенными тектоническими движениями мезозойского времени, выразившимися в короблении древних платформ и областей завершенной складчатости различного возраста и возникновении разломов, глубоко проникающих в земную кору. В результате этих движений образовались системы прогибов и асимметричных грабенообразных впадин амурско-китайского или восточно-азиатского типа ([5]), выполненных континентальными и морскими грубообломочными и вулканогенными мезозойскими отложениями (от триаса до верхнего мела включительно), разделенные обширными областями поднятий домезозойского фундамента. Возникновение впадин амурско-китайского типа и внедрение гранитов мезозойского времени установлено и в более южных областях, прилегающих к Тихому океану, в пределах Китайско-Корейской платформы и каледонид Катэзии.

На основании имеющихся материалов по изучению мезозойских гранитоидов Прибайкалья, Монголо-Охотского пояса, Станового хребта и Алданского щита ([1-3]) намечается общая закономерность изменения масштаба внедрений гранитной магмы и ее состава. Она выражается в постепенном уменьшении размеров и количества гранитоидных тел и повышении их щелочности в направлении от побережья Тихого океана, т. е. от окраинного пояса мезозоид Тихоокеанского кольца, в глубь континента, по простиранию системы мезозойских структур, наложенных на древнее основание. Таким образом, выделенный А. А. Арсеньевым в Забайкалье субширотный «пояс щелочных пород» гранитного ряда не подтверждается полученными новыми данными, так как область распространения щелочных и субщелочных гранитоидов мезозойского возраста протягивается от бассейна рр. Джиды и Уды (Селенгинской) в северо-восточном направлении, в западную часть Алданского щита.

Отмеченная закономерность свидетельствует о прямой связи внедрений гранитной магмы в краевой части Азиатского континента с развитием геосинклинальных систем мезозойского возраста в зоне сочленения океанических и материковых структур Тихоокеанского кольца.

Кроме этой общей закономерности изменения состава гранитных интрузий наблюдается и некоторая другая зависимость изменения их состава от положения гранитных тел в различных, сравнительно мелких структурных зонах. Так, для Монголо-Охотского пояса, даже на данной стадии изученности мезозойских гранитоидов, выявляются некоторые отличия в их хи-

ическом и минеральном составе в зависимости от структурного положения. Для гранитоидов, расположенных в пределах палеозойских геоантиклинальных зон и выступов докембрийского — нижнепалеозойского фундамента (Приаргуньский антиклинорий, Зее-Селемджинская зона, Гонжинский выступ, Хангано-Буреинский массив и т. д.), характерно сильное пересыщение глиноземом, при очень малом количестве MgO. Разнообразные по составу гранитоиды, прорывающие мезозойские отложения в пределах крупных прогибов, принадлежат к породам нормального ряда, причем в лейкократовых разностях наблюдается несколько повышенная щелочность, так что некоторые из них близки к щелочным гранитам. Мезозойские гранитоиды, развитые в пределах докембрийской складчатой зоны Станового хребта, по составу также принадлежат к нормальному ряду, но для них не отмечается повышенного содержания щелочей.

С мезозойскими внегеосинклинальными гранитоидами различного состава связаны крупные оловянно-вольфрамовые, золоторудные и другие месторождения Забайкалья, Китайско-Корейской платформы, каледонид Катэзии и других районов; не исключена возможность нахождения таких месторождений и в области Станового хребта. В связи с этим изучение минералого-петрографических особенностей, химизма и структурного положения различных гранитоидов этого типа имеет большое теоретическое и практическое значение.

Поступило
15 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ю. К. Дзевановский, – Информацион. сборн. ВСЕГЕИ, № 7, 1959. [2] Ю. В. Комаров, Матер. Совещ. по гранитоидам Зап. Забайкалья, Улан-Удэ, 1959. [3] М. С. Нагибина, Бюлл. МОИП, 33 (3) (1958). [4] М. Н. Петрусевич, Г. И. Казик, Объяснительная записка к геологической карте листа № 51 (Сковородино), масштаб 1 : 1 000 000, М., 1957. [5] М. С. Нагибина, Сборн. Докл. сов. геол. на XI сессии Международн. геол. Конгр., Структура земной коры и деформации горных пород, Изд. АН СССР, 1960.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ГЕОЛОГИЯ

А. З. ТАЗЕТДИНОВ

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ ИЗ ИСТОРИИ РАЗВИТИЯ НИЖНЕПЕРМСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ НА ТЕРРИТОРИИ ТАТАРИИ

(Представлено академиком А. А. Трофимуком 13 VII 1960)

В результате просмотра разрезов большого количества буровых скважин, автором были получены интересные, по его мнению, данные, которые играют значительную роль в изучении истории и закономерностей формирования современного структурного плана стратиграфических комплексов осадочного покрова Татарии. В настоящей статье изложены некоторые данные, касающиеся, главным образом, анализа фаций и распределения мощности сакмарского яруса, объем которого показан на прилагаемой карте изопахит (рис. 1).

В пределах Татарии сакмарские отложения делятся на три горизонта: швагериновый, тастубский и сюрлитамакский.

Швагериновый горизонт сложен преимущественно органогенными окремнелыми доломитами с прослоями известняков, а также частыми мелкими стяжениями кремня. Местами доломиты и известняки загипсованы в виде импрегнации, а иногда гипс и ангидрит образуют отдельные прослои, линзы или гнезда.

На подстилающие псевдофузулиновые отложения карбона они налегают согласно. Подошва швагеринового горизонта проводится условно по выявлению в разрезе фауны швагерин или сопутствующего ему комплекса фауны, как-то: Pseudofusulina krotowi (Schel), Ps. uralica Krot. и др. Кровля его отбивается по смене органогенных доломитов сульфатно-карбонатными и карбонатными отложениями тастубского горизонта, отличающимися как литологически, так и фаунистически от подстилающих образований. Мощность горизонта колеблется в пределах от 50 до 60 м, реже достигает 70 м (скважина № 17, Тетюшская площадь).

Тастубский горизонт представлен двумя типами отложений: карбонатным и сульфатно-карбонатным.

Карбонатный тип пород распространен главным образом в восточной части Татарии (в Шугуровском, Альметьевском, Заинском, Акташском, Елабужском и Красно-Борском районах) и сложен доломитами в нижней части разреза и известняками — в верхней. Среди доломитов иногда встречаются прослои гипса и ангидрита.

Сульфатно-карбонатный тип отложений развит как на востоке, так и на западе Татарии за исключением зоны распространения вышеупомянутого типа. Сложен он доломитами, гипсами и ангидритами с редкими прослоями известняков. Мощность горизонта изменяется от 0 до 60 м.

Тастубские отложения согласно налегают на подстилающие их породы швагеринового горизонта.

В противоположность швагериновому горизонту, образования этого горизонта развиты не на всей рассматриваемой территории. Они отсутствуют в северной части Куйбышевского района (на своде Пичкасского поднятия), где фаунистически охарактеризованные нижнеказанские отложения перекрывают породы швагеринового горизонта. Здесь тастубские отложения, очевидно, уничтожены размывом доказанского века. Они также отсут-

ствуют в южной части Дрожжановского, Буинского районов Татарии и на севере Ульяновской области.

Стерлитамакский горизонт представлен органогенными, в разной степени доломитизированными, местами переходящими в доломит известняками, содержащими остатки колониальных кораллов Orion-

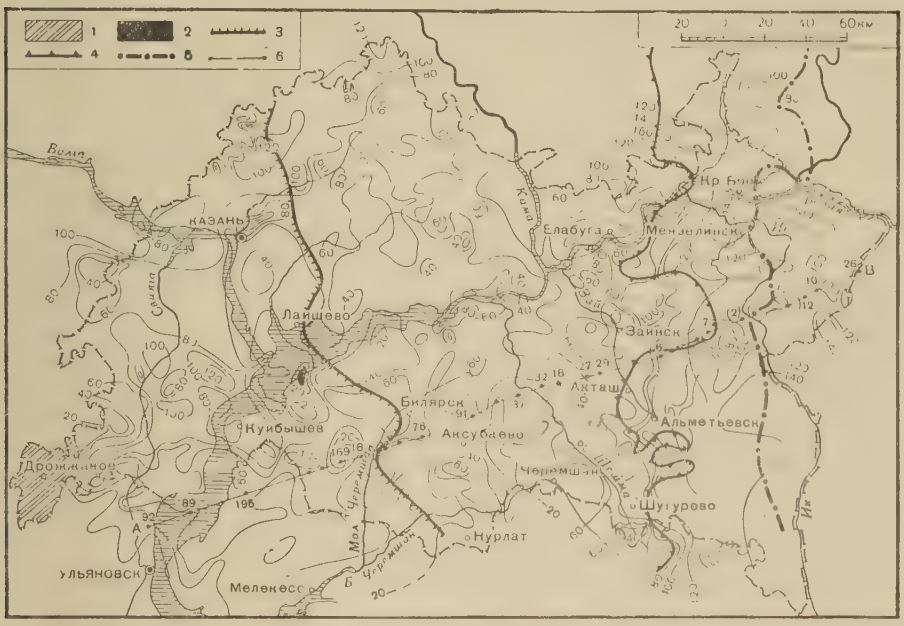


Рис. 1. Карта Татарской АССР распределения мощности тастубского и стерлитамакского горизонтов, сакмарского яруса нижней перми. *1* — область отсутствия тастубско-стерлитамакских отложений, *2* — тастубско-стерлитамакские отложения полностью размыты, *3* — западная граница уфимских отложений, *4* — западная граница кунгурских отложений, *5* — западная граница артинских отложений, *6* — профиль по линии *А — В*

astraea Stuckenbergi (Ger.) и др. Иногда среди известняков встречаются прослои гипса и ангидрита.

Верхняя часть стерлитамакского горизонта повсюду размыта. Известняки подвергались выветриванию, карстованию и местами превращены в брекчию. Мощность горизонта изменяется в пределах от 0 до 60 м. В районе сс. Нурлаты, Аксубаево, Черемшан, Чердаклы и г. Мелекесс они полностью отсутствуют. Это свидетельствует о наличии перерыва в осадконакоплении на грани нижней и верхней перми ($^{1-5}$).

В сакмарский век условия осадконакопления были весьма не постоянными. Мелководный морской режим, унаследованный от верхнекаменноугольной эпохи, в конце швагеринового времени заметно изменился. Усиление восходящих колебательных движений создало новую палеогеографическую обстановку. Ранее существовавшее открытое море превратилось в замкнутый бассейн лагунно-морского типа, где отлагались преимущественно хемогенные осадки — гипсы, ангидриты и доломиты с редкими прослоями известняка.

В начале стерлитамакского времени на востоке Татарии в связи с некоторыми подвижками дна седиментационного бассейна заметно изменились условия накопления осадков, начали откладываться известковые илы, давшие довольно мощную толщу известняков. В последних встречаются колониальные кораллы.

В западных районах рассматриваемой территории в стерлитамакское время продолжали существовать лагуны, унаследованные от тастубского века, где по-прежнему откладывались карбонатные и сульфатные осадки,

почти ничем не отличающиеся от осадков тастубского горизонта, что значительно затрудняет проведение границы между тастубским и стерлитамакским горизонтами.

В конце сакмарского и в начале артинского века территория Татарии, особенно северная часть Мелекесско-Аксубаевской депрессии, испытывала преимущественно восходящие колебательные движения; в результате этого рассматриваемая территория превратилась в сушу, в пределах которой

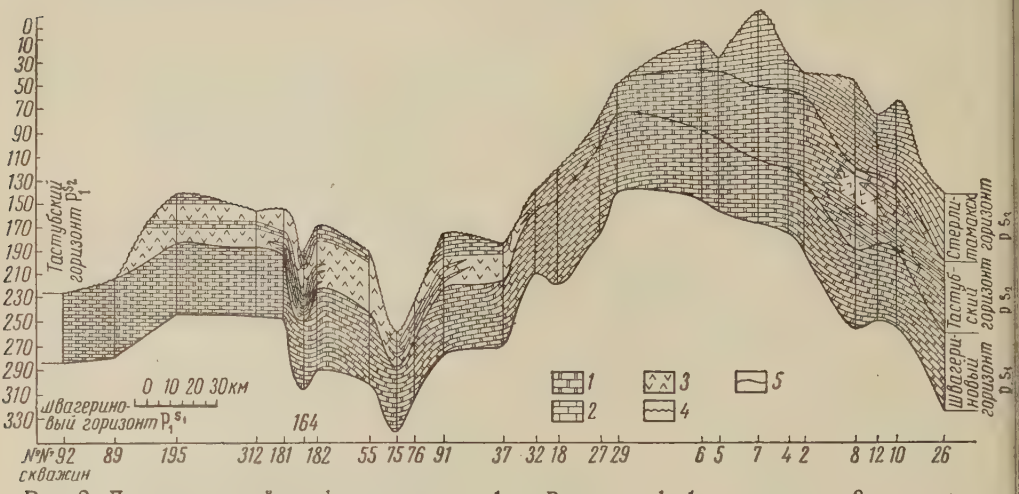


Рис. 2. Литологический профиль по линии *А — В* на рис. 1. *1* — доломиты, *2* — известняки, *3* — гипсы и ангидриты, *4* — линии размыва, *5* — граница между горизонтами

происходил эрозионный размыв отложения тастубского и стерлитамакского горизонтов.

Как видно из профиля (рис. 2), мощность тастубского и стерлитамакского горизонтов закономерно увеличивается с запада на восток от 4 до 140 м. Значительное сокращение мощности в западных районах, на наш взгляд, объясняется в основном размывом, продолжавшимся в течение артинского, кунгурского и уфимского веков.

Восточная часть Татарии, по свидетельству И. Н. Тихвинского, во второй половине артинского века, постепенно погружаясь, покрывается прибрежной зоной верхнеартинского моря. Последнее в филипповское время расширяется значительно на запад. В центральной и западной части Татарии и на севере Мелекесско-Аксубаевской депрессии в это время существовали континентальные условия.

В конце кунгурского века описываемая территория вновь испытывает подъем, это приводит к образованию пермского материка.

В начале соликамского времени восточные районы Татарии испытывают погружение и покрываются водами соликамского бассейна.

В уфимское время седиментационный бассейн значительно расширился и западная граница его проходила западнее сс. Нурлаты, Билярск и восточнее сс. Лаишево и Дубъязы.

В остальных районах Татарии и на севере Мелекесско-Аксубаевской депрессии в это время была суша, в условиях которой до начала ингрессии нижнеказанского моря происходило формирование нижнепермского рельефа.

На основании анализа изменения мощности сакмарского яруса в Татарии и в северной части Мелекесско-Аксубаевской депрессии мы приходим к следующим выводам:

1. Вместо современной Мелекесско-Аксубаевской депрессии в течение артинского, кунгурского и уфимского веков существовало поднятие, где испытывали размыв породы тастубских и стерлитамакских отложений. Это

ривело к уменьшению их мощности от 4 до 20 м, а в северной част Куйышевского района (Пичкасское поднятие) эти отложения уничтожены полностью доказанским размывом.

2. Региональное поднятие в конце кунгурского века значительно изменило ранее сложившийся структурный план стратиграфических горизонтов осадочного покрова,особенно нижнепермских и каменноугольных структур в зоне южного окончания Вятского вала, где интенсивный размыв, очевидно, начался в основном после кунгурского века.

3. В течение нижнепермского периода восточная половина Ромашкинского месторождения испытывала опускание, где разрез нижнего отдела перми представлен значительно полнее, а западная — подъем и размыв сакмарских отложений, что обусловило полное отсутствие артинских и низов кунгурских образований.

Геологический институт
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
7 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. М. Миропольский, ДАН, 58, № 3 (1947). [2] Н. П. Герасимов, Тр. Естест.-научн. инст. при Молотовск. гос. унив., в. 2 (1948). [3] М. П. Верясова, Уч. зап. Казанск. унив., 118, кн. 1 (1956). [4] Б. В. Селивановский, Сов. геол., сборн. 28 (1948). [5] И. Н. Тихвинский, ДАН, 125, № 3 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ПЕТРОГРАФИЯ

Л. И. ГОРБУНОВА

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ВО ФРАКЦИЯХ ГЛИН РАЗНОГО МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 18 VI 1960)

При изучении минерального состава нижнемеловых глин Северо-Восточного Кавказа (1) автором настоящей статьи было подмечено, что самые тонкие фракции глин (коллоидная и тонкопелитовая) в наиболее сильной степени обогащены тонкодисперсным органическим веществом. На это указывали темно-серый до черного цвет фракции и отклонение показателей преломления агрегатов ориентированных частиц от нормальных в сторону повышения. Кроме того, термограммы тонкопелитовых фракций некоторых образцов фиксировали присутствие органического вещества высокотемпературным экзотермическим эффектом при 575—660°.

Установлено также, что черные известковые глины и мергели средне- и верхнеальбского возраста, обладающие максимальным количеством рассеянного битума А, в изученных разрезах нижнемеловых отложений имеют монтмориллонитовый состав.

С целью более подробного изучения органического вещества в изученных глинах, для нескольких пелитовых фракций глин монтмориллонитового и гидрослюдистого состава были сделаны битуминологические анализы. Результаты анализов приведены в табл. 1, из которой можно сделать следующие выводы:

1. Содержание битумов в тонкопелитовой фракции в несколько раз больше, чем в крупнопелитовой фракции одного и того же образца.

2. Битум тонкопелитовой фракции — более восстановленный по сравнению с битумом крупнопелитовой фракции. На это указывают: более высокое для тонкопелитовой фракции отношение хлороформенного экстракта битума А к спирто-бензольному, более высокая сумма С + Н в элементарном составе битума и большее содержание в битуме масел и бензольных смол.

3. Фракции монтмориллонитового состава содержат битума больше, чем фракции гидрослюдистого состава.

4. В монтмориллонитовой глине битум более восстановленный по сравнению с битумом одинаковых фракций гидрослюдистой глины.

Сравнительно повышенная обогащенность монтмориллонитовых глин битумом объясняется их высокой сорбционной способностью. По той же причине, вероятно, эти глины удерживают легкие битумы в большей степени, чем гидрослюдистые глины.

Возможно также, что более восстановленный характер битума монтмориллонитовых глин по сравнению с гидрослюдистыми частично обусловливается разбуханием монтмориллонитов. Вследствие этого глины могут становиться менее проницаемыми, что затормаживает процессы окисления.

Каталитическое действие монтмориллонитов должно также играть известную роль в процессах превращения органического вещества.

Более значительная обогащенность битумами тонкопелитовых фракций по сравнению с крупнопелитовыми (в одном и том же образце) и большая их

Таблица 1*

Битуминологические анализы глинистых фракций разного минерального состава (в процентах)

Компоненты	Монтмориллонитовые — обр. № 1		Гидрослюдистые			
			обр. № 2		обр. № 3	
	<0,001 мм	>0,001 мм	<0,001 мм	>0,001 мм	<0,001 мм	>0,001 мм
В сухой навеске						
ог	11,35	6,93	1,77	0,70	1,46	1,33
тум А						
клороформенный экстракт	0,427	—	0,190	—	0,094	0,050
пиртобензольный экстракт	0,329	—	0,432	—	0,059	0,077
тум А + С						
клороформенный экстракт	0,869	0,087	0,204	0,056	0,099**	0,017**
пиртобензольный экстракт	0,778	0,480	0,678	0,134	0,077**	0,062**
Элементарный состав битума						
лороформенный экстракт						
C	76,65	74,13	75,34	70,58	72,72	72,61
H	11,10	10,02	10,59	11,38	11,91	11,91
S	Есть	Есть	Есть	—	Есть	—
иртобензольный экстракт						
C	69,31	65,88	62,22	47,32	—	—
H	8,64	8,64	9,40	7,25	—	—
S	0,80	0,24	0,38	0,79	—	—
Компонентный состав битума						
сла	25,37	20,86	—	—	—	—
нзольные смолы	15,67	11,81	—	—	—	—
иртобензольные смолы	54,47	63,34	—	—	—	—
фальтены	11,93	14,96	—	—	—	—

* Анализы произведены в битумной лаборатории.
** Определен битум С.

сстановленность может быть объяснена также емкостью поглощения, которая выше в тонких фракциях и меньше в более крупных.

Таким образом, обогащенность изученных глин битумами и степень восстановленности последних зависит от минерального и гранулометрического состава глинистых минералов, определяющих сорбционные и каталитические свойства глин.

Вышеприведенные факты далеко не достаточны для того, чтобы сделать ним выводы общего характера, но они, несомненно, представляют интерес для решения вопросов генезиса нефти, а потому заслуживают внимания при постановке дальнейших исследований в этом направлении.

Всесоюзный научно-исследовательский геологоразведочный нефтяной институт

Поступило 16 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. И. Горбунова, ДАН, 125, № 6 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ПЕТРОГРАФИЯ

Л. И. КАРЯКИН и А. Т. ЗЕЛЕНСКАЯ

ИЗМЕНЕНИЕ КВАРЦЕВОГО ПОРФИРА ПРИ НАГРЕВАНИИ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 15 VII 1960)

В Армянской ССР производятся работы по поискам сырья, пригодного для изготовления огнеупорных изделий и применения для этой цели кварцевого порфира. Переданные для исследования в Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров образцы породы, взятые из Дзорастанского месторождения Армянской ССР, состоят из беловатой криптокристаллической массы, слегка жирной на ощупь, среди которой видны серые полупрозрачные зерна кварца. Порода иногда по трещинам окрашена гидроокислами железа в буроватый цвет.

Таблица 1

Химический состав кварцевых порфиров (в процентах)

№№ проб	SiO_2	$Al_2O_3+TiO_2$	Fe_2O_3+FeO	CaO	MgO	R_2O	П.п.п.	Огнеупорность, °С
1	80,96	13,87	0,25	0,62	0,46	0,66	3,40	1650
2	79,85	14,28	0,34	0,50	0,68	0,60	4,00	1660
3	79,90	13,98	0,20	0,34	1,10	0,20	4,68	1670
4	75,91	14,08	0,48	0,09	0,23	7,56	1,53	—
5	73,77	14,86	2,40	0,31	0,19	5,56	1,74	—

Химический состав исследуемых проб (№№ 1—3) приведен в табл. 1. Под микроскопом видно, что порода имеет порфировую структуру. Состоит она из мелкозернистой связующей массы и крупных вкрапленников кварца и такого же размера малопрозрачных участков. Вкрапленники кварца изометричные, часто имеют идиоморфные очертания, но сильно оплавленные и корродированные. Угасание нормальное и слабо волнистое. Размер вкрапленников кварца колеблется от 0,3 до 3 мм. Иногда вкрапленники кварца окружены тонкой оторочкой, состоящей из мелких зерен кварца (рис. 1—4, см. вклейки к стр. 312).

Вышеупомянутые малопрозрачные участки имеют тонкодисперсное сложение и такие же размеры, как и зерна кварца и идиоморфные очертания. Состоят они из каолинита, кварца и частично серицита. Судя по продуктам выветривания, участки эти принадлежат вкрапленникам сильно выветрелого щелочного полевого шпата. Связующая масса состоит из мелких, неправильной формы, как бы корродированных зерен кварца, реже — халцедона, размером от 0,01 до 0,08 мм. Промежутки между зернами кварца заполнены мельчайшими бесцветными, анизотропными образованиями с показателем преломления $1{,}565 \pm 0{,}002$ и низким двойным лучепреломлением. Принадлежат они каолиниту. В меньшем количестве присутствуют образования такого же размера, как и каолинит, но отличающиеся от последнего меньшим показателем преломления $1{,}541 \pm 0{,}002$ и очень слабым двойным лучепреломлением. Принадлежат они галлуазиту (1). В виде единичных зерен встречен ильменит, частично перешедший в лейкоксен.

При электронномикроскопическом исследовании глинистой составляю-
ей (А. И. Ковалев) были обнаружены чешуйки каолинита и трубочки гал-
азита (рис. 2). На термограммах, ввиду значительного количества разно-
разных минералов, нет резко выраженных эндо- и экзоэффектов. Плавная
ивая эндоэффекта при низких температурах, очевидно, вызвана потерей
ды в галлуазите и сериците. Наличие каолинита в исследуемых пробах
дтверждается термограммами, где наблюдается слабо выраженный эн-
эффект при 613—635° и экзоэффект при 1100—1145°.

На основании полученных данных описываемые образцы породы можно
нести к кварцевому порфиру, в результате гидротермальных процессов
льно каолинизированному и окварцованному ([2],[3]).

Это определение подтверждается также данными химического анализа.
табл. 1 для сравнения приведен химический состав неизмененных квар-
евых порфиров (№№ 4 и 5) ([2]). Из приведенных данных видно, что в описы-
емых нами образцах наблюдается повышенное количество SiO_2, CaO,
gO и потери после прокаливания и пониженное количество щелочей и
ислов железа.

Наблюдается зависимость между количеством щелочей в исследованных
робах кварцевого порфира и огнеупорностью. С увеличением количества
елочей огнеупорность уменьшается.

После нагревания образцов при 1450° под микроскопом видно, что вкрап-
енники кварца разбиты сетью трещин на отдельные осколки. Зерна кварца
кружены, а трещины в них заполнены метастабильным, внешне бесструк-
рным кристобалитом ([4]). Бывшие вкрапленники полевого шпата приобре-
и криптокристаллическое сложение. Зерна кварца и халцедона связующей
ассы породы перешли в метастабильный, внешне бесструктурный, а также
анизотропный β-кристобалит, а каолинит и галлуазит — в стекловидное
криптокристаллическое вещество.

После нагревания при 1650° исследованные образцы породы оплавились
превратились в лепешки. Состоят они из белой стекловидной массы, сре-
которой видны такого же цвета, остроугольной формы неоплавленные
астки, размером до 3—4 мм, возвышающиеся над оплавленной массой на
—2 мм. Под микроскопом видно, что основная масса образца состоит из
ликатного стекла, показатель светопреломления которого колеблется от
476 до 1,474. В стекловидном веществе видны: кристобалит, муллит и ма-
прозрачные участки криптокристаллического сложения.

β-кристобалит чешуйчатый, анизотропный, с нормальными показателя-
и преломления: $N_g = 1{,}487$, $N_p = 1{,}484$, образует параморфозы по вкрап-
енникам кварца. Параморфозы эти окружены тонкими каемками шири-
ой до 0,04 мм, состоящими из игольчатого кристобалита ([5],[6]) и стекловид-
ого вещества. Иголочки кристобалита вытянуты перпендикулярно конту-
м параморфозы (рис. 3).

Малопрозрачные участки (бывшие псевдоморфозы по вкрапленникам
левого шпата, состоящие до нагревания из каолинита, кварца и, отчасти,
рицита) сильно корродированы, размер их колеблется от 0,03 до 2 мм.
стоят они из мельчайших иголочек муллита и стекловидного вещества.
ммарный ([7]) показатель преломления их колеблется от 1,535 до 1,540.
периферии участков размеры кристаллов муллита увеличиваются, и от
ких участков во все стороны растут тончайшие (до 0,005 мм) иголочки мул-
та, длиной до 0,12 мм (рис. 4). Вследствие наличия муллита описанные
астки (бывшие вкрапленники полевого шпата) меньше изменяются при
йствии высокой температуры и образуют отдельные более огнеупорные
астки, различимые макроскопически.

В связующей массе, состоящей из бесцветного стекловидного вещества,
стами наблюдаются округлой и овальной формы участки, размером до
12 мм, представлены они в одних случаях чешуйчатым анизотропным
кристобалитом, в других — желтоватым стеклом с показателем светопре-
мления, колеблющимся от 1,503 до 1,512. Эти участки стекловидного

вещества анизотропны, радиально-лучистого строения. В параллельно
свете при скрещенных николях в них виден темный крест, не смещающийс
при вращении столика микроскопа. В центральной части таких участков ви
ны зародышевые кристаллы звездообразной, иногда иной формы, от кото
рых во все стороны отходят иголочки муллита ([8]). Наличие последних, оче
видно, и вызвало анизотропию вмещающего их стекловидного вещества.

Как показали лабораторные технологические испытания, из описанног
каолинизированного и окварцованного кварцевого порфира, при добавк
в шихту 20% огнеупорной глины Часов-Ярского месторождения, можн
изготовлять полукислый шамотный огнеупор класса «В».

Украинский научно-исследовательский
институт огнеупоров

Поступило
15 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. И. Гинзбург, И. А. Рукавишникова, Минералы коры выветрив
ния, Изд. АН СССР, 1951. [2] А. С. Гинзберг, Петрография республики Армени
Петрография СССР, сер. 1, Региональная петрография, в. 2, Изд. АН СССР, 193
[3] Е. Н. Дьяконова-Савельева, Сборн. Бассейн оз. Севан, 3, в. 2 (1933
[4] И. С. Кайнарский, Л. И. Карякин, ДАН, 81, № 5 (1951). [5] Л. И. К
рякин, И. С. Кайнарский, ДАН, 70, № 6 (1950). [6] Л. И. Карякин
И. С. Кайнарский, ДАН, 72, № 4 (1950). [7] В. В. Лапин, Сборн. Физико-х
мические основы керамики, М., 1956. [8] И. И. Шафрановский, С. Ш. Ге
делев, Минералогич. сборн. Львовск. геол. общ., № 12 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ПЕТРОГРАФИЯ

П. Ф. СОПКО, В. И. БЕЛЯЕВ и Г. В. ЖИЛЕНКОВ

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ О МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОДАХ ОСНОВНОГО И УЛЬТРАОСНОВНОГО СОСТАВА В ЮЖНОЙ ЧАСТИ ВОРОНЕЖСКОЙ ОБЛАСТИ И ИХ МЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 17 VI 1960)

До последнего времени считалось, что сводовая часть Воронежской антеклизы сложена докембрийскими гранитами и гранито-гнейсами, перекрытыми чехлом осадочных палеозойских и мезо-кайнозойских отложений. О строении докембрийского фундамента судили лишь по выходам гранитов и гранито-гнейсов, обнаруженных в пойме Дона, у сс. Русская и Украинская Буйловка и Свинуха (Шарачков, 1857 г., А. А. Дубянский (1) и В. Н. Лодочников (2)). Поставленные в 1957 г. Курской геофизической экспедицией в южной части Воронежской обл., т. е. в своде и присводовых частях Воронежской антеклизы, геофизические работы выявили ряд аномалий, обусловленных сложным геологическим строением докембрийского цоколя и перекрывающего его осадочного чехла. Разбуривание этих аномалий, начатое Воронежской комплексной геологоразведочной экспедицией в конце 1958 г. и продолжающееся в настоящее время, дало много новых крайне интересных материалов о строении докембрийских и палеозойских образований, развитых в этой части Русской платформы. Указанные аномалии, как и предполагалось, в большинстве случаев вызваны магматическими телами основного состава, развитыми вдоль определенных линий северо-западного (в общем) простирании. В результате бурения, проведенного к настоящему времени в районах Нижнего Мамона, Петровки и Белогорья—Баловки, установлено, что магматические породы основного и ультраосновного состава распространены как в докембрийском фундаменте, так и в перекрывающих его палеозойских отложениях, относимых, по ряду данных, к верхнему девону и, возможно (по А. А. Дубянскому), в некоторой части — к низам карбона. Таким образом, вскрытые в настоящее время в южной части Воронежской области изверженные породы основного и ультраосновного состава по условиям залегания, по происхождению и по возрасту распадаются на две группы. В первую группу, развитую среди докембрийских образований, входят интрузивные породы преимущественно габбрового состава. Вторая группа основных магматических пород имеет палеозойский возраст и представлена диабазами.

Диабазы развиты в основном в районе Нижнего Мамона, но кора выветривания их, в значительной степени, по-видимому, переотложенная, вскрыта рядом скважин также к югу и востоку от этого пункта. Разрез осадочного покрова Воронежской антеклизы, включающего диабазы и кору их выветривания, на этом участке выглядит следующим образом. Под четвертичными суглинками и неогеновыми песчано-глинистыми отложениями залегают верхнемеловые отложения, представленные песками и писчим мелом. Под ними лежат выделенные А. А. Дубянским мамонские слои, включающие песчано-каолиновую и пестроцветную толщу и относимые, по последним данным, к верхам верхнего девона. Эти же слои включают в себя диабазы и кору их выветривания. Общая мощность мамонских слов колеблется от 10 до 50 м;

из них на долю диабазов приходится от 9 до 15 м. В верхней части потока а иногда и на всю его мощность диабазы обычно интенсивно выветрены и превращены в красно-бурые камнеподобные глинистые породы, нередко не сохраняющие реликтов первичного строения.

В результате изучения под микроскопом установлено, что диабазы являются неоднородными по своим петрографическим особенностям. В центральной части потока диабазы, как правило, обладают микродолеритовой и интерсертальной структурой и иногда порфировым строением. Вкрапленники размером обычно не более 1 мм, принадлежат лабрадору до битовнита (№№ 60—70) и, реже, пироксену-авгиту. Основная масса сложена лейстами плагиоклаза (лабрадор №№ 50—60) и неправильнотаблитчатыми зернами пироксена, нередко замещенными хлоритом. Хлорит нацело замещает и вулканическое стекло в разностях с интерсертальной структурой. Присутствует также магнетит в виде мелких зерен.

В нижней и верхней частях потока породы содержат большое количество замещенного хлоритом вулканического стекла, вследствие чего в крайних случаях приобретают гиалиновую структуру основной массы. Лейсты сосюритизированного и иногда хлоритизированного плагиоклаза составляют в этом случае от 10 до 30% объема пород. Пироксен почти нацело замещен хлоритом. Часто в этих породах наблюдаются округлые миндалины, выполненные радиально-лучистым хлоритом. В настоящее время трудно с уверенностью решить вопрос о том, являются ли эти диабазы эффузивными образованиями или слагают гипабиссальную межпластовую залежь. Однако сам факт их нахождения среди верхнедевонских отложений представляет несомненный интерес.

Магматические породы основного и ультраосновного состава, залегающие среди кристаллических пород докембрия, вскрыты скважинами в районах Нижнего Мамона, Петровки и Белогорья.

Наибольшее количество данных получено по району Нижнего Мамона, где одни и те же скважины пересекают как описанные выше диабазы, так и залегающие в перекрытых щигровскими слоями верхнего девона докембрийских кварцево-биотитовых сланцах тела магматических пород основного и ультраосновного состава. В настоящее время в этом районе вскрыто три тела, расположенных друг от друга на расстоянии в несколько километров. В строении этих тел участвуют горнблендиты, габбро, габбро-нориты, габбро-диориты, в краевых частях сменяющиеся диоритами и кварцевыми диоритами. О форме и условиях залегания тел этих пород пока нет достоверных данных. Скорее всего они представляют межпластовые залежи, хотя не исключена возможность их штокообразного залегания.

Связанные между собой постепенными переходами габбро, габбро-диориты и габбро-нориты макроскопически представляют средне- или мелкозернистые, иногда с порфировым строением породы темно-серой или темно-зелено-серой окраски.

В составе габбро присутствуют плагиоклаз (преимущественно лабрадор — битовнит), моноклинный пироксен ряда авгита, иногда в той или иной степени замещенный роговой обманкой, апатит и магнетит, изредка кварц; в амфиболизированных габбро наблюдаются сульфиды. В некоторых случаях пироксен или роговая обманка замещаются биотитом. Структура пород чаще всего панидиоморфнозернистая, иногда порфировидная или пойкилоофитовая. Нередко в габбро кроме моноклинного пироксена наблюдается ромбический пироксен (гиперстен, иногда бронзит), при увеличении содержания которого породы переходят в габбро-нориты. Ромбические и моноклинные пироксены и в габбро-норитах иногда замещаются роговой обманкой. В габбро-диоритах плагиоклаз принадлежит андезину (№№ 35—50). Структура габбро-диоритов иногда габбровая, иногда гипидиоморфнозернистая или порфировидная. В некоторых случаях наблюдаются отчетливо выраженные структуры течения, а иногда присутствуют мелкие ксенолиты кварцево-биотитовых сланцев.

Структуры течения еще более характерны для диоритов, вскрывающихся в периферических частях залежей описываемых магматических пород.

Диориты состоят из плагиоклаза (№№ 35—40), обычно соссюритизированного или серицитизированного, пироксена (диопсида или авгита), в некоторых случаях частично или полностью замещенного роговой обманкой, по которой в свою очередь развивается биотит, магнетита, апатита и циркона. Нередко встречается также кварц, при увеличении содержания которого породы переходят в кварцевые диориты. Горнблендиты макроскопически представляют крупнозернистые темно-зеленые породы, в которых хорошо заметны призматические кристаллы роговой обманки размером до 1 см. В отдельных участках в этих породах наблюдается густая вкрапленность и шлифообразные выделения сульфидов. Под микроскопом видно, что породы на 70—80% состоят из роговой обманки, в которой присутствуют реликтовые зерна моноклинного и иногда ромбического пироксена. Зерна сульфидов развиваются в промежутках между зернами амфибола или по трещинам спайности в последнем. Кроме сульфидов в отдельных случаях присутствует магнетит, причем иногда наблюдается его замещение сульфидами. Изучение сульфидов в отраженном свете показывает, что они главным образом представлены пиритом. Однако кроме него развиты также халькопирит и пирротин.

Одной из скважин, кроме того, подсечены жильные габбро (беербахиты), обладающие мелкозернистым строением и состоящие на 60—75% из плагиоклаза (№№ 40—50), моноклинного и иногда ромбического пироксена, частично замещенного роговой обманкой, магнетита и апатита. В небольшом количестве встречаются также порфировидные выделения моноклинного пироксена размером до 0,5 мм.

Все охарактеризованные разности интрузивных пород, за исключением жильных габбро, сменяют друг друга в определенном порядке, как в отдельных скважинах, так и при переходе от одной скважины к другой в пределах одного профиля. Такая смена пород связана с особенностями строения сложенных ими тел, что подчеркивает, по-видимому, их псевдостратифицированность. В центральной части тела, вскрытого на северном участке района Н. Мамона, распространены преимущественно горнблендиты, которые ближе к периферии сменяются нормальными габбро и габбро-норитами, затем габбро-диоритами и, наконец, диоритами и кварцевыми диоритами.

Эта более или менее отчетливо выраженная закономерность, очевидно, объясняется ассимиляцией габбровой магмой вмещающих метаморфических и интрузивных пород гранитоидного, в целом, состава. Вместе с тем чередование в некоторых скважинах пород различного состава может быть вызвано либо гравитационной дифференциацией, либо последовательным внедрением различных порций магмы из глубинного очага.

В районе Петровки скважиной в кристаллических сланцах вскрыты сильно измененные породы ультраосновного и основного состава, представленные серпентино-актинолитовыми, серпентино-тальковыми, актинолитовыми и карбонатно-хлорито-актинолитовыми породами. Кроме того, встречаются горнблендиты и сильно измененные роговообманковые габбро. Все эти породы обладают темно-зеленой окраской и волокнистым строением.

Горнблендиты, встреченные в нижней части разреза, отличаются от аналогичных пород, обнаруженных в районе Н. Мамона, присутствием серпентина и актинолита. Состоят они на 85—90% из роговой обманки, в промежутках между зернами которой развиты зерна магнетита и сульфидов. Последние иногда образуют прожилки. В кристаллах роговой обманки присутствуют реликтовые зерна пироксена.

Измененные габбро состоят из роговой обманки, слагающей до 60% объема пород и нацело разложенного — соссюритизированного и хлоритизированного — плагиоклаза, о присутствии которого можно судить лишь по реликтовым его включениям и таблитчатой форме выполненных вторичными продуктами контуров. Кроме роговой обманки и плагиоклаза в породах

встречаются сульфиды, апатит и присутствующие в виде редких выделени биотит и серпентин.

Выше горнблендитов в разрезе скважины залегают актинолитовые по роды, состоящие на 85—90% из актинолита, в промежутках между зерна ми которого располагаются магнезиально-железистый карбонат и в вид сравнительно редких выделений — серпентин. Встречаются также скопле ния мелких зерен рудного минерала.

Довольно широким развитием пользуются серпентино-актинолитовы породы, которые состоят из присутствующих в примерно одинаковом коли честве серпентина и актинолита с примесью карбоната, хлорита, иногд талька и сульфидов. Среди волокнистых выделений серпентина встречаютс отдельные мелкие реликтовые зерна оливина, а среди выделений актино лита — зерна пироксена.

Серпентино-актинолитовые породы контактируют с серпентино-талько выми породами, в которых резко преобладает тальк, встречающийся в вид удлиненно-чешуйчатых выделений. Изредка наблюдаются мелкие реликто вые зерна оливина.

Выше серпентино-тальковых пород по скважине развиты карбонатно хлорито-актинолитовые породы. В одних случаях в них преобладают ак тинолит и хлорит, карбонат же встречается в подчиненном количестве В других случаях карбонат составляет до 80% объема пород. Вместе с акти нолитом, хлоритом и карбонатом в породах отмечаются серпентин, тальк гидрослюды. Рудные минералы, представленные магнетитом и ильменито и гидроокислами железа, составляют иногда до 10—15% объема пород Встречаются также кристаллы рутила.

Из вышеизложенного видно, что вскрытые в районе Петровки породы представляют в основном метасоматические образования, близкие к тем, ко торые известны в пределах КМА [3]. Широкое развитие в них серпентина талька и присутствие реликтов оливина говорят о происхождении этих по род за счет гипербазитов. В то же время наличие пород типа габбро являет ся свидетельством псевдостратифицированности этого тела, которое так ж как и тела, вскрытые в районе Н. Мамона, представляют скорее всего меж пластовую залежь.

Во всех случаях основные и ультраосновные породы, залегающие среди докембрийских образований, в верхней части тел подвергались выветрива нию. Мощность коры выветривания является непостоянной и колеблется о 0,5 до 15 м. Наличие коры выветривания свидетельствует о докембрийском возрасте пород этой группы.

Предпосылкой для поисков ряда полезных ископаемых является присут ствие свободного глинозема в коре выветривания диабазов и повышенно содержание никеля и титано-магнетита в коре выветривания интрузивны и основных пород. Присутствие в последних в повышенных количествах одних случаях сульфидов, в других — ильменита и титано-магнетита так же может служить предпосылкой для поисков руд ликвационного и гистеро магматического происхождения.

Воронежская комплексная геологоразведочная экспедиция
Воронежский государственный университет

Поступило
15 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Дубянский, Зап. Воронежск. с.-х. инст., **16** (1935). [2] В. Н. Лодочников, Матер. по общей и прикл. геологии, в. 69 (1927). [3] Б. Клагиш, ДАН **107**, № 6 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ГЕОХИМИЯ

М. А. ГЛАГОЛЕВА

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ СОЛЕНОСТИ БАССЕЙНА НА НАКОПЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ЕГО ОСАДКАХ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 15 VI 1960)

В последние годы большой интерес вызывает вопрос о восстановлении физико-химической среды, в частности солености, древних водоемов по некоторым геохимическим показателям пород. Так, Л. А. Гуляевой ([1]) и А. Л. Карцевым ([2]) было предложено использовать содержание хлора в глинистых породах и величину хлор-бромного коэффициента Cl/Br, а Г. Л. Стадниковым — отношение поглощенных глинами оснований Na/Ca — в качестве показателей солености древних водоемов.

Как уже отмечал Н. М. Страхов ([4]), эти геохимические методы не учитывают тех изменений, которым подвергаются в ходе диагенеза величина минерализации и солевой состав поровой воды, а также состав катионов и анионов, поглощенных глинистыми минералами. В связи с этим содержание хлора в глинистых породах, Cl/Br-коэффициент, поглощенные катионы, порог вытеснения поглощенного аммония не могут дать представления о конкретных величинах солености древних водоемов, но при наличии органических остатков они дают возможность определить физико-химический тип бассейна. E. Degens, E. Williams и M. Keith ([5]) предлагают использовать в качестве индикаторов солености ряд малых элементов: B, Ga, Rb, Ni, Cr и др.

Однако Н. М. Страхов в работе «Очерки геохимии верхнепалеозойских отложений гумидного типа» ([3]) на большом материале показал, что ни содержания элементов в ряду песчаники — алевролиты — глины — мергели — известняки, ни самый характер их распределения не зависят от минерализации наддонной воды: они одинаковы и в пресноводных бассейнах и в солоноватоводных, и в морских; следовательно, содержание и распределение в осадках таких элементов, как Fe, Mn, P, V, Cr, Cu, Ni, Co и др. (изучавшихся в этой работе), не могут быть использованы для выяснения физико-химического типа водоемов гумидной зоны (пресные, солоноватые, морские).

С целью выяснения, могут ли химические элементы морских осадков действительно служить показателями солености, или, иными словами, влияет ли соленость водоемов на накопление в осадках различных элементов, нами была проведена следующая работа. В Черном море, по профилям, расположенным против устья р. Чороха и против ст. Лазаревской на глубинах 1000 и 1920 м, были взяты три колонки длиной до 10 м каждая, охватывающие современные, древнечерноморские и новоевксинские отложения. Как известно, эти отложения образовались в условиях неодинаковой солености, которая постепенно возрастала, составляя в воде новоевксинского бассейна 0,4%, древнечерноморского 0,8%, в современном Черном море 1,8%.

В пробах, отобранных из разных стратиграфических горизонтов, определялись валовые содержания Fe, Mn, P, V, Cr, Co, Cu, Ni, $C_{орг}$, CO_2.

Как показал химический анализ (табл. 1), содержания каждого из элементов по вертикали на протяжении всей колонки очень близки, и откло-

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

М. Ф. НЕЙБУРГ

НОВЫЕ ДАННЫЕ О МОРФОЛОГИИ PLEUROMEIA CORDA ИЗ НИЖНЕГО ТРИАСА РУССКОЙ ПЛАТФОРМЫ

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 21 V 1960)

Среди растений, характерных для нижнего триаса Западной Европы, особое значение принадлежит Pleuromeia Sternbergii (Muenster) Corda, хорошо известной главным образом из пестрого песчаника Германии ([1-3]). Этот род, в ряду лепидофитов, имеет большое филогенетическое значение, так как, с одной стороны, сохраняет некоторые черты сходства с сигиллариями палеозоя, а с другой, несет признаки, позволяющие сближать Pleuromeia с современными Isoëtes.

Существуют некоторые особенности, но вместе с этим и неясности в морфологическом строении растения, которые почти в течение столетия обсуждаются в литературе. Эти особенности не могут быть объяснены на западноевропейском материале по причине его, по-видимому, неполноценной сохранности — главным образом в виде каменных ядер.

В нашей стране до сих пор были известны лишь две находки этого рода. Одна из них — P. Sternbergii (Muen.) Corda — из нижнетриасовых отложений острова Русского на Дальнем Востоке ([4]), а другая представлена мало распространенным видом P. oculina (Blankenh.) Potonie из мадыгенской свиты Южной Ферганы ([5]).

Ввиду этого исключительный интерес представляют остатки Pleuromeia, доставленные несколько лет назад геологом В. В. Ассоновым и переданные автору для изучения*. Остатки собраны в устье р. Шексны в искусственной выработке — котловане, на месте современного Рыбинского водохранилища. Разрез, записанный В. В. Ассоновым, представляет 34-метровую толщу пестроцветных пород, в которой выделено четыре литологических пачки, охарактеризованные фауной и флорой.

Остатки Pleuromeia встречены в большом количестве в самой нижней пачке разреза в светло-серых тонких, песчано-глинистых породах, иногда слюдистых, с прослоями известняка и часто с многочисленными остатками эстерий и чешуй рыб.

Следующая снизу пачка сложена породами пестроцветной толщи серых и зеленоватых тонов, с пропластками красных, розоватых и фиолетовых глин. В мергелисто-известковистых участках пачки встречены кости бентозуха, филлоподы и растительные остатки.

Вышележащая пачка — это серые, розовые, красные мергелистые алевролитовые глины с прослойками оолитового известняка, заключающего нередко кости бентозухид — Benthosuchus sushkini Efr.

Самая верхняя пачка представляет серию чередующихся глин и мергелей розовато-красных, реже серых, и тонкозернистых песчаников со слоем известняка, переполненного раковинами гастропод.

---

* Предварительное сообщение было сделано автором на Всесоюзном совещании по уточнению схемы стратиграфии мезозоя Русской платформы 10 XII 1958 г. в Москве. Образцы хранятся в Геологическом институте АН СССР под № 2856.

Как определенная автором Pleuromeia, так и Ben hosuchus sushkini Efr., изученный А. П. Гартман-Вейнберг, достаточно прочно устанавливают нижнетриасовый возраст (ветлужский ярус) включающих пород. Следует отметить, что к такому же выводу пришел довольно уверенно А. Н. Рябинин еще в 1927 г. по фауне позвоночных — также из района г. Рыбинска (6).

Добытый В. В. Ассоновым материал по Pleuromeia ценен не только для подтверждения нижнетриасового возраста пестроцветной толщи, по крайней мере в районе находки этого растения, но сам по себе, по обилию образцов и полноте сохранности отдельных частей растения, является уникальным.

В коллекции содержатся все элементы растения, за исключением листьев, как в ядрах и отпечатках, так и в мумифицированном состоянии в виде фитолейм: фрагменты стволов с корневыми образованиями (ризофорами), кора, шишки или стробилы, а также отдельные спорофиллы и спорангии, наполненные легко извлекаемыми мега- и микроспорами. Монографическое описание этой замечательной находки и развернутый критический обзор известных данных, имеющих отношение к рассматриваемому роду, будут изложены в другом месте (8). Здесь приводится лишь краткая характеристика некоторых элементов растения с необходимыми иллюстрациями (рис. 1), а затем сообщаются результаты сравнительно-морфологического анализа в объеме, допускаемом размерами очерка.

Отнесение растительных остатков с Русской платформы к роду Pleuromeia Corda оправдывается сходством с теми остатками, на которых установлен тип рода — P. Sternbergii (Muenster) Corda. Но наряду с этим существенными отличиями нашего растения являются яйцевидные, гетероспоровые стробилы, а не цилиндрические гомоспоровые, как принимается для вида типа. По этому признаку, при одиночных стробилах у того и другого вида, P. rossica является растением однодомным, тогда как P. Sternbergii — двудомным. Далее, общие размеры нашего растения, вероятно, раза в два меньше размеров западноевропейского, высота ствола которого достигала 2 метров. Эти отличия, наряду с более редуцированным ризофором, а также иным очертанием листовых рубцов и спорофиллов, сохраняющих рудимент верхушки листа, не говоря уже о вероятном сифоностелическом типе центральной проводящей системы, позволяет видеть в растении с Русской платформы новый вид, которому предлагается название Pleuromeia rossica sp. n. Автор не останавливается на сравнении нового вида со вторым видом данного рода с P. oculina Potonie, который установлен на скудных остатках коры, с недостаточно ясным строением, и самостоятельность которого признается не всеми палеоботаниками.

Однако перечисленными признаками не ограничиваются отличия нашего нового вида. Ему свойственны и другие весьма существенные особенности. К ним относится безусловно доказанное у P. rossica развитие спорангиев на верхней (адаксиальной) стороне спорофилла, как обычно у лепидофитов. Между тем у P. Sternbergii положение спорангиев принимается на нижней (абаксиальной) стороне — признак не свойственный не только представителям лепидофитов, но и вообще типу Lycopsida. Далее, наличия трабекул (перегородок стерильной ткани внутри спорангиев) у нашего вида не обнаружено. Это подтверждается изучением в различных плоскостях как фитолейм спорангиев, так и срезов их в породе (рис. 1,*∂′*, *∂″*, *з*). Существование же трабекул у P. Sternbergii установлено Зольмс-Ляубахом (7) предположительно лишь на косвенных признаках, но ни им, ни последующими исследователями фактически не доказано. Затем, у P. rossica sp. n. рубчики парихн наблюдаются в виде маленьких овальных пятен, тогда как у P. Sternbergii они принимаются в форме двух крупных треугольных полей, каждое из которых равно половине листового рубца (форма парихн неизвестна для лепидофитов). Наконец, обращает на себя внимание строение спор: если мега- и микроспоры у P. rossica sp. n. типа Triletes, то у

Рис. 1. Pleuromeia rossica Neub. *а* — базальная часть ствола, *а'* — корненосец, 2×; *б* — участок ствола с каменным ядром; *в* — кора с листовыми рубцами; *г* — стробил со спорофиллами в виде каменных ядер—голотип; *д*—стробил—фитолейма, с относящимися к нему: *д'*—мегаспорангий, 9×, *д''*—микроспорангий, 9×, *д'''* — мегаспора, 65×, *д''''*—*д'''''''*—микроспоры, 500×; *е* — микроспорофилл со спорангием, *е'* — то же, 2×; *ж* — спорофилл с отпечатком рудимента его верхушки и со спорангием, 3×; *з*— пластинка, спорофилла, охватывающая спорангий (внутренний овальный контур); поперечное сечение в породе, 6×; *а, б, г, д, е* — натуральная величина

P. Sternbergii лишь мегаспоры этого типа, тогда как микроспоры — в виде бесструктурных бобовидных образований.

В то же время замечено, что когда у микроспор P. rossica нарушен перисторий, то из него освобождаются внутренние тела спор, очень похожие на те образования, которые принимаются за микроспоры у P. Sternbergii.

При безоговорочном принятии перечисленных особенностей, характерных для нашего растения, может возникнуть вопрос не только о видовой, но даже и о родовой самостоятельности P. rossica sp. n. По литературе, без знания того фактического материала, на котором основан тип рода — P. Sternbergii, автор не склонен решать этот вопрос в сторону установления на нашем материале нового рода. Он глубоко убежден в том, что причина упомянутых особенностей кроется не в действительном, органическом родовом различии рассматриваемых растений, а в неправильной интерпретации строения некоторых элементов морфологии P. Sternbergii, основанной на образцах неполноценной сохранности, представленных главным образом каменными ядрами и отпечатками. Лишь материал из триаса Русской платформы, исключительный по полноте сохранности, позволит внести исправления как в существующие представления о строении упомянутых элементов у P. Sternbergii, так и в диагноз рода и его реконструкцию. В таком случае, с другой стороны, возникает необходимость в тщательной ревизии тех материалов, на которых основан тип рода. Для этого должны быть критически пересмотрены или уточнены у западноевропейского вида — P. Sternbergii следующие элементы морфологии: 1) положение спорангиев — этого важнейшего систематического признака главных групп сосудистых растений; 2) наличие трабекул в спорангиях; 3) строение микроспор, т. е. действительно ли они являются цельными микроспорами или лишь внутренними телами последних, поскольку они очень похожи на тела микроспор P. rossica sp. n., освобожденные из нарушенного перисторий (рис. 1, ∂''''' — ∂''''''); 4) однополость стробилов, и следовательно двудомность растения, нуждается в проверке на цельных экземплярах; 5) форму рубчиков парихн желательно уточнить.

Совершенно естественно, что эти вопросы, из которых первый уже давно вызывал недоумение среди исследователей, должны заинтересовать в первую очередь западноевропейских, главным образом немецких, палеоботаников, имеющих непосредственный доступ к основным оригинальным коллекциям по Pleuromeia Sternbergii (Muenster) Corda.

Во всяком случае материалы с Русской платформы вносят весьма существенные новые данные к морфологии рода Pleuromeia. Важнейшее из этих данных — это положение спорангиев. При адаксиальном положении спорангиев этот род приобретает черты обычного лепидофита, причем в большей степени, чем казалось ранее, напоминающего редуцированную сигиллярию в ее неразветвленной форме. Этим устраняется в филогенетическом ряду Г. Потонье (Sigillaria — Pleuromeia — Nathorstiana — Isoëtes) основное противоречие, всегда существовавшее при утверждении абаксиального положения спорангиев у рассматриваемого рода. Вместе с этим укрепляется и значение самого ряда, намечающего разрозненными вехами общее направление развития сигиллариевой ветви этой группы.

Палеогеографическая обстановка во время существования P. rossica sp. n. с Русской платформы и P. Sternbergii из Германии, наверное, была очень сходна, так же как и условия обитания этих растений. P. rossica имела еще более слабо развитые ризофоры и корневая система ее была еще более поверхностна, чем у типа рода. Она росла, вероятно, на солончаковых болотистых побережьях озер или лагун сплошными зарослями — условие, при котором ее стволы только и могли приобрести устойчивость. Таким образом, материалы из нижнего триаса Русской платформы не противоречат существующему представлению о Pleuromeia как о галофите — солончаковом растении.

Следует отметить значение изученных материалов по Pleuromeia rossic sp. n. для целей стратиграфии триасовых отложений Русской платформы При наличии по данному виду сравнительного материала из бассейна р. Шексны, разнообразного по сохранности и полноте строения отдельны элементов, повторные единичные остатки любой сохранности могут быт легко определимы. Кроме того, точно известное теперь строение мега- микроспор Pleuromeia, благодаря более широкому распространению спо вообще, дает возможность определять возраст и стратиграфическое поло жение пород по спорам и в тех случаях, когда другие элементы растени отсутствуют. Это ценное обстоятельство может быть использовано при рас членении слоев, переходных от перми к триасу.

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
19 V 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] К. Мägdefrau, Paläobiologie der Pflanzen, 3. Aufl., Jena, 1956. [2] К. Мägdefrau, Beih. Bot. Zbl., **48**, 2. Abt., H. 1 (1931). [3] М. Hirmer, Palaeontographica **78**, Abt. B, Lif. 1 (1933). [4] А. Н. Криштофович, Изв. Российск. Акад. наук сер. 6 (1923). [5] М. И. Брик, Тр. Геол. инст. АН СССР, **5** (1936). [6] А. Н. Рябинин, Изв. Геол. ком., **45** (1927). [7] H. Solms-Laubach, Botanische Ztg №57, Leipzig, 1899. [8] М. Ф. Нейбург, Тр. Геол. инст. АН СССР, **43** (1960).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

С. Л. ТРОИЦКИЙ

СОВРЕМЕННАЯ И ИСКОПАЕМАЯ MACOMA BALTICA (L.) НА ПОБЕРЕЖЬЕ МОРЯ ЛАПТЕВЫХ

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 21 VI 1960)

Двустворчатый морской моллюск Macoma baltica (L.)— типичный амфибореальный вид, населяющий илистые и песчано-илистые грунты литорали и верхней сублиторали опресненных заливов в бореальных областях Атлантического и Тихого океанов.

Массовые поселения вида ограничены пределами бореальных вод, в небольшом количестве он встречается еще в окраинных частях низкоарктических морей на хорошо прогреваемых или находящихся под влиянием теплых течений мелководьях, но совершенно неизвестен в высокоарктической подобласти ([12], [13]). Поэтому особый интерес представляют находки современной M. baltica на побережьях юго-западной части моря Лаптевых. Открытое в 1959 г. местонахождение ископаемой M. baltica в молодой морской террасе Оленекской дельты позволяет ориентировочно установить время проникновения вида к устьям Анабара и Оленека и обстоятельства, способствовавшие его миграции.

В 1958 г. В. Н. Сакс и Н. И. Шульгина, исследовавшие мезозойские отложения по р. Анабару, доставили автору две полные раковины, предварительно определенные В. Н. Саксом как M. baltica (L.). Они были найдены на пляже восточного берега Анабарской губы между мысом Хорго и устьем р. Соморсолох. Принадлежность раковин современной фауне неоспоренна: обе частично сохранили периостракум (очень легко шелушащийся у всех Macoma); лигамент сохранился полностью и не потерял упругости; одна из раковин содержала мумифицированное тело моллюска. Препаровка и изучение строения внутренней стороны створок позволили подтвердить правильность предварительного определения.

Раковины M. baltica с Анабарской губы нормально развиты. Длина их 20 и 22 мм, высота 16 и 17 мм. Окраска белая; изнутри, под макушками, слегка розоватая.

Второе местонахождение современной M. baltica установлено на берегу Оленекского залива, между пос. Улахан-Крест и устьем ручья Кырсайалаах, впадающего в море в 25 км западнее поселка. На этом участке побережья в 1959 г. К. П. Кривулин, геолог Амакинской экспедиции Якутского геологического управления, собрал небольшую коллекцию раковин современных моллюсков, переданную на определение автору. Коллекция, наряду с единичными экземплярами Acrybia (Amauropsis) islandica (Gmelin), Astarte borealis (Chemnitz) var. placenta Mörch. и довольно многочисленными мелкими раковинами Cyrtodaria kurriana Dunker, содержала 10 совершенно свежих крупных створок M. baltica белой или слегка розоватой окраски, длиною от 20 до 26 мм и высотой 17—22 м. Там же была найдена раковина молодого экземпляра длиной 13 мм и несколько обломков парных створок, скрепленных лигаментом.

Новые местонахождения современной M. baltica расположены в 2500 км от восточной границы ее атлантического ареала (Байдарацкой губы) и в

3000 км от границы тихоокеанского ареала, идущей от мыса Барроу на с
вере Аляски, вдоль западных берегов Аляски и, может быть, достигающе
северных берегов Чукотского полуострова ([13]). Эти новые находки позв
ляют наметить у юго-западных берегов моря Лаптевых новый «островно
ареал вида, границы которого пока еще недостаточно ясны. Возможн
что в дальнейшем M. baltica будет найдена в бухте Нордвик и Хатангско
заливе, но у южного побережья о. Бегичева, судя по коллекции современ
ных моллюсков, собранной в 1959 г. Е. Г. Юдовным и исследованной авт
ром, она уже не встречается.

Каким же образом и когда могло появиться это изолированное посел
ние M. baltica, отделенное огромными расстояниями от основных ареало
Вероятнее всего, мы имеем дело с реликтовым ареалом, осколком, уцеле
шим при разрыве некогда единой области обитания вида, и вопрос о е
возникновении есть часть более общего вопроса — истории возникновени
амфибореального расселения видов и их миграций через моря Ледовито
океана.

Еще в 1918 г. Л. С. Берг ([2]), анализируя проблему амфибореальног
распространения морских организмов, указал на ледниковый период ка
на основную причину разрыва ареалов и отметил две теплых эпохи, н
протяжении которых был возможен обмен видами между бореальным
областями Атлантического и Тихого океанов: доледниковую (плиоцен, ра
ний плейстоцен) и послеледниковую. После появления работ А. П. Андрия
шева ([1]) и М. А. Лавровой ([5]) Л. С. Берг ([3]) увеличил их число, добави
межледниковые эпохи. В. Н. Сакс ([9]) уточнил причину разрыва ареало
подчеркнув роль общего охлаждения вод Полярного бассейна на границ
плиоцена и четвертичного периода, до начала оледенений на равнинах
Казанцевское и каргинское время он считал наиболее благоприятными дл
повторного кратковременного смыкания ареалов некоторых видов. Указы
вая на отсутствие тепловодных иммигрантов в составе послеледниковог
фаунистического комплекса на берегах Карского моря, В. Н. Сакс оспари
вает мнение Л. С. Берга о появлении некоторых амфибореальных ареало
в частности ареала Mytilus edulis L., в послеледниковое время.

Первое известное в настоящее время появление M. baltica на побережь
моря Лаптевых относится к межледниковому веку, предшествовавшем
зырянскому оледенению — последнему крупному оледенению Сибири ([9])
В это время M. baltica заселяла мелководья межледниковых морских бас
сейнов, занимавших север Западной Сибири и Северо-Сибирскую низмен
ность. Очевидно, она мигрировала туда из европейских вод, где существо
вала с плиоцена (Англия). Последнее тем более вероятно, что пока не
никаких сведений о присутствии M. baltica в плиоценовых или плейстоце
новых слоях тихоокеанского побережья. Вряд ли, однако, этот вид смо
пережить у сибирских берегов резкое похолодание во время зырянског
оледенения Таймыра, Северной Земли, Средне-Сибирского плоскогорья
сохраниться до наших дней.

Весьма сомнительна и вероятность новой миграции этого вида в каргин
ское время, так как само представление о каргинском теплом времени силь
но пошатнулось за последние годы, и большинство исследователей четвер
тичных отложений Сибири ([11]) считает его межстадиальным, не сопровож
давшимся значительным потеплением.

Поэтому наиболее вероятным кажется предположение о послеледнико
вом проникновении M. baltica к устьям Анабара и Оленека. Это мнени
хорошо подтверждается находкой ископаемой M. baltica в молодых мор
ских отложениях на берегу Оленекского залива.

Согласно сведениям, любезно сообщенным автору К. П. Кривулиным
в южной части оленекской дельты, на о. Булгунньахтаах среди 5—6-мет
ровой аллювиальной террасы, соответствующей высокой пойме низовье
р. Оленека, поднимается до 14 м над уровнем моря небольшой остане
морской террасы.

Шурфом, заложенным на вершине останца, с поверхности до глубины 6,5 м были пройдены темно-серые и черные илисто-песчаные слои, содержащие многочисленные обрывки растительной ткани, кусочки древесины и раковины морских моллюсков. Последние были собраны с глубины 1; 2; 4; 5; 5,5; 6 и 6,5 м и переданы автору для определения.

Исследование коллекции показало, что во всех семи образцах содержатся почти исключительно раковины M. baltica (L.) в количестве от 8 до 33 штук в каждом. Кроме M. baltica в нижних двух образцах были встречены единичные створки очень мелких Cyrtodaria kurriana Dunker, а в образцах с глубины 4 и 5 м — единичные раковины Portlandia arctica (Gray). Всего из шурфа было собрано 139 створок M. baltica. Кроме того, 58 створок было собрано из канавы, пройденной по склону останца, и из осыпей.

Большинство раковин M. baltica из 14-метровой террасы — мелкие, длиной до 10—12 мм (что весьма характерно для сильно опресненных приустьевых участков), но изредка, в особенности в образцах из канавы, взятых ниже забоя шурфа, встречаются крупные экземпляры. Длина их достигает 18—20 мм, высота 15—16 мм. Окраска раковин серовато-желтая, иногда со слабым серо-голубым оттенком. Сохранность их несколько хуже, чем раковин с современного пляжа.

Особенности отложений, заключающих остатки морских моллюсков, и состав ископаемой фауны позволяют предполагать, что накопление илов и илистых песков с M. baltica происходило в пределах авандельты древнего Оленека при относительно более высоком уровне моря. 14-метровая терраса, остатки которой впервые найдены К. П. Кривулиным в оленекской дельте, может сопоставляться с первой надпойменной террасой реки, формирование которой происходило в те времена, когда в верховьях Оленека, по данным А. П. Пуминова ([8]), произрастали смешанные ольхово-березовые леса с елью, лиственицей, сосной, пихтой и небольшой примесью широколиственных пород (VII фаза, послеледниковый климатический оптимум). Учитывая соотношение первой надпойменной террасы со второй, на которой расположены открытые недавно неолитические стоянки ([6], [7]), можно установить, что первая терраса еще заливалась половодьями во время существования поселений древнего человека, т. е. 3—5 тыс. лет назад. Очевидно, в это время и обитало около устья Оленека многочисленное поселение M. baltica.

Находка ископаемой M. baltica в раннеголоценовой морской террасе Оленекского залива позволяет считать, что она проникла туда именно в то время, столь благоприятное для глубокого вторжения умеренно-тепловодных видов в арктические воды. Послеледниковое потепление вызвало исключительно сильное изменение географических условий на побережьях Ледовитого океана. Достаточно напомнить, что на суше границы некоторых географических зон смещались на 450—500 км к северу и на месте современных арктических тундр п-о. Челюскина росло лиственичное редколесье ([4]). Хорошо прогревавшиеся опресненные мелководья сибирских морей, весьма благоприятные вообще для миграций эвригалинных видов ([10]), представляли собой в то время идеальную дорогу для расселения M. baltica.

Миграция вида, очевидно, шла с запада на восток, поскольку и в современных морях Ледовитого океана ([12]), и в морских межледниковых слоях) атлантическое и западно-арктическое влияние сказывается на составе фауны вплоть до Новосибирских островов. Только слабая изученность послеледниковых морских террас Таймыра и небольшое число возможных местонахождений ископаемой M. baltica на его скалистых берегах не позволили пока найти следы ее раннеголоценового переселения вдоль сибирского берега. Слабая изученность молодых морских отложений Северо-Востока СССР также не дает возможности установить определенно, продолжалась ли миграция вида вплоть до тихоокеанских вод.

Субатлантическое похолодание привело к разрыву обширного ранн голоценового ареала и образованию реликтового «островного» поселени M. baltica у юго-западных берегов моря Лаптевых.

Научно-исследовательский институт
геологии Арктики

Поступило
14 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. П. Андрияшев, Очерк зоогеографии и происхождения фауны рыб Бери гова моря и сопредельных вод, Л., 1939. [2] Л. С. Берг, Изв. Российск. Акад. нау № 16, 1835 (1918). [3] Л. С. Берг, Климат и жизнь, М., 1947. [4] А. И. Зубко ДАН, **61**, № 4 (1948). [5] М. А. Лаврова, Тр. Инст. геогр. АН СССР, в. 37 (194 [6] А. П. Окладников, А. П. Пуминов, Пробл. Севера, Изд. АН СССР, в. 1, 195 [7] А. П. Окладников, А. П. Пуминов, Тр. Инст. геол. Арктики **65** (195 [8] А. П. Пуминов, Сборн. статей по палеонтол. и биостратигр., в. 2, Л., 195 [9] В. Н. Сакс, Тр. Инст. геол. Арктики, **19** (1951). [10] А. Н. Световидо Зоол. журн., в. 4 (1944). [11] С. А. Стрелков и др., Тр. Инст. геол. Арктики, 1959). [12] З. А. Филатова, Тр. Инст. океанол. АН СССР, **20** (1957). [13] З. А. Ф латова, Тр. Инст. океанол. АН СССР, **23** (1957).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ГИСТОЛОГИЯ

А. И. БРАУДЕ и Г. Е. ВАЙСБЕРГ

ОБ УЧАСТИИ РЕТИКУЛО-ЭНДОТЕЛИАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ В ОСУЩЕСТВЛЕНИИ БИОЛОГИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ БАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 27 VII 1960)

Осуществляя в организме человека и животных важнейшую защитную ункцию, ретикуло-эндотелиальная система (РЭС) продолжает привлекать еослабное внимание исследователей, работающих в различных областях иологии. Этот интерес вполне закономерен, ибо расшифровка механизма яда сложнейших биологических процессов, как, например, иммунитет, озможна лишь на основании детального изучения функционально-морфоло-ических особенностей и потенций РЭС, чему столь многим способствовали сследования Н. Н. Аничкова (1) и его школы.

В последнее время РЭС привлекла внимание исследователей, занятых зучением биологического действия веществ полисахаридной природы, пре-мущественно бактериального происхождения. Было показано, что введе-ие таких веществ резко повышает выживаемость подопытных животных осле заражения их смертельными дозами различных микроорганизмов. Иными словами, оказалось, что ряд изученных полисахаридов эффективно тимулирует антимикробные факторы организма.

Попытка объяснить этот эффект чисто гуморальными факторами (изме-ением содержания в крови пропердина) оказалась несостоятельной, так ак не обнаружено постоянного и строгого соответствия между уровнем ропердина, с одной стороны, и биологическим действием введенного поли-ахарида — с другой (5). В связи с этим были предприняты исследования б изменении в указанных условиях фагоцитарной активности РЭС (1-6).

Цитированными исследованиями установлено повышение фагоцитарной ктивности купфферовских клеток печени после введения определенных актериальных полисахаридов. Однако указанные авторы (1-6) не сопо-тавляли интенсивность фагоцитарной активности РЭС с биологической ктивностью данного полисахарида. Поэтому трудно правильно оценить тепень участия РЭС в осуществлении конечного эффекта, вызываемого олисахаридом. Важно также установить, имеется ли соответствие между нтенсивностью действия полисахарида в различные сроки после его вве-ения животному и степенью активизации в эти же сроки функции РЭС.

В настоящей работе изучали изменение фагоцитарной активности кле-ок РЭС после введения двух полисахаридов: биологически весьма актив-ого циина (препарат, недавно полученный под руководством З. В. Ермоль-вой (3)) и биологически менее активного агар-агара. Кроме того, в одном пыте использована заведомо неактивная серия циина. Фагоцитарную ктивность и эффективность полисахарида (судя по результатам выживае-ости животных после заражения смертельной дозой стафилококка или . coli) изучали в одном опыте, но на разных животных.

Биологически активной считали серию циина, при внутрибрюшинном ведении которой к 3 дню после заражения летальной дозой стафилококка ли патогенным штаммом кишечной палочки выживало 75—100% под-ытных животных. Опыты ставили на белых мышах весом в 18—20 г. Циин водили внутрибрюшинно по 200 γ или подкожно по 2 мг на мышь, агар-гар — внутрибрюшинно по 200 γ и 1 мг, подкожно — по 2 мг на мышь. онтрольным животным инъецировали равный объем физиологического

раствора, соответственно, внутрибрюшинно или подкожно. Использовал также 5 интактных мышей, которым ничего не вводили.

Через 4; 24 (на высоте биологического действия полисахарида) и 72 час внутривенно вводили 25% раствор торотраста из расчета 4 мл на 1 кг веса тела. Еще через 15 мин. мышей забивали кровопусканием и иссекали уч стки печени, в которой задерживается подавляющая масса торотраста ([7]). Печень фиксировали по Максимову, срезы подкрашивали гематоксилино или обрабатывали по ПАС-методу. При стандартном увеличении в 600 ра подсчитывали число купфферовских клеток, фагоцитировавших частиц торотраста в 100 полях зрения, и определяли процентное содержание кл ток с интенсивной, средней и слабой загрузкой. Во избежание ошибки по считывали только клетки с попавшими в срез ядрами. Для облегчения по следующего анализа принимали среднее число фагоцитировавших купфф ровских клеток на одно поле зрения в контроле за 10 и соответственно пе ресчитывали результаты, полученные у подопытных мышей.

Всего использовано 90 мышей, из них 60 являлись подопытными и 3 контрольными.

Результаты, полученные при внутрибрюшинном введении использова ных веществ за 24 часа до инъекции торотраста, представлены в табл. 1

Таблица 1

Введенное вещество	Доза	Средн. число купф. клеток, фагоцитировавших торотраст, на един. поверхн.	Процент купф. клеток с разл. степенью загрузки		
			интенс.	средн.	мало
—	—	7,6	2	32	66
Физиологический раствор	0,2 мл	10,0	4	35	61
Циин	200 γ; 0,2 мл	20,5	15,8	64,7	19,5
Агар-агар	200 γ; 0,2 мл	12,9	14,1	66,0	29,9
» »	1000 γ; 0,2 мл	14,0	17,6	59,1	23,3
Циин, заведомо не активный	200 γ; 0,2 мл	12,4	—	34	66

Как видно из табл. 1, имеется явный параллелизм между биологическо активностью использованного полисахарида и активизацией фагоцитарно активности купфферовских клеток. В этом отношении показательно, чт после введения циина, как биологически активного полисахарида, отмечен наибольшее число купфферовских клеток с частицами торотраста. Их ко личество при использовании агар-агара было меньшим (в соответствии двумя использованными дозами), еще несколько меньшим после введени неактивной серии циина и еще меньшим при использовании физиологиче ского раствора; после его внутрибрюшинного введения, как показали спе циальные проверочные наблюдения, выживаемость животных при их зара жении смертельной дозой микроорганизмов увеличивается незначительно

Равным образом, после введения циина заметно возросло число купффе ровских клеток с интенсивной и средней загрузкой (соответственно с 4 35% после введения физиологического раствора до 15,8 и 64,47%); количе ство купфферовских клеток со слабой загрузкой уменьшилось с 61 до 19,5% Примерно аналогичный эффект (по этому показателю) дал агар-агар. Одна ко это не сопровождалось столь значительным увеличением числа фаго цитирующих купфферовских клеток, как при использовании циина.

Результаты опытов с циином хорошо согласуются с наблюдениями Го варда ([6]), показавшего, что после инъекции биологически весьма активного полисахарида из E. coli K-12 в печени увеличивается число типичны отростчатых купфферовских клеток (клеток типа G) за счет уменьшени количества уплощенных, напоминающих обычные эндотелиальные элемен ты клеток типа F.

В целом данные табл. 1 устанавливают параллелизм между повышением резистентности животных к инфекции под влиянием использованного ве щества и изменением функциональной активности клеток РЭС. По нашему

мнению, это имеет существенное значение для обоснования положения о важном значении РЭС для осуществления биологического действия соответствующего полисахарида.

При подкожном введении циина и агар-агара за 24 часа до торотраста обнаружены значительные индивидуальные колебания в количестве фагоцитировавших купфферовских клеток и в степени их загрузки. Вследствие этого результаты опытов оказались менее демонстративными, чем при внутрибрюшинном введении тех же веществ.

Таблица 2

Введенное вещество	Доза	Интерв. между введением вещ. и инъекц. торотраста, час.	Средн. число фагоцит. купф. клеток на един. поверхн.	Процент купф. клеток с разл. степенью загрузки		
				интенс.	средн.	малой
Физиологический раствор	0,2 мл	4	10,0	7	49	44
Циин	200 γ; 0,2 мл	4	15,7	13	64	23
Физиологический раствор	0,2 мл	24	10,0	4	35	61
Циин	200 γ; 0,2 мл	24	20,5	15,8	64,7	19,5
Физиологический раствор	0,2 мл	72	10,0	1,2	59,7	39,1
Циин	200 γ; 0,2 мл	72	10,5	4,7	43,4	51,9

В табл. 2 представлены данные, характеризующие динамику фагоцитарной активности купфферовских клеток через 4; 24 и 72 часа после внутрибрюшинного введения циина, а в контрольных опытах — физиологического раствора. Приведенные данные свидетельствуют об активизации функции купфферовских клеток уже через 4 часа после введения циина. Через 72 часа среднее число фагоцитировавших купфферовских клеток и интенсивность фагоцитоза у мышей, получивших циин, и у контрольных животных мало различались.

Между тем, введение циина за 4 часа до заражения не дает выраженных изменений в выживаемости подопытных мышей ([2]). Напротив, введение циина за 72 часа до заражения обеспечивает еще выраженное повышение резистентности животных к инфекции ([2]), хотя, по полученным данным (табл. 2), фагоцитарная активность РЭС уже почти снизилась до исходной.

Таким образом, полного параллелизма между повышением резистентности животных к инфекции и изменением функциональной активности клеток РЭС в эти сроки не отмечено (в отличие от результатов, полученных через 24 часа после введения циина).

Совокупность полученных данных позволяет считать, что интенсивность фагоцитарной активности клеток РЭС (табл. 1) имеет большое значение для осуществления биологического действия полисахаридов. Вместе с тем, указанной активизацией вряд ли можно всецело объяснить наблюдаемое повышение резистентности животных к инфекции после введения полисахарида (табл. 2). Следует предположить, что введение биологически активного полисахарида вызывает в организме подопытного животного целый комплекс реакций; несомненно, одной из весьма важных и сравнительно рано развивающейся является активация фагоцитарной функции клеток РЭС.

Центральный институт
усовершенствования врачей

Поступило
24 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Н. Аничков, Учение о ретикуло-эндотелиальной системе, Л., 1930. [2] А. И. Брауде, Г. Е. Вайсберг, Т. И. Афанасьева, Н. И. Гивенталь, Антибиотики, № 3, 23 (1959). [3] З. В. Ермольева, Г. Е. Вайсберг, Т. И. Афанасьева, Н. И. Гивенталь, Антибиотики, № 6, 46 (1958). [4] G. Biozzi, B. Benacerаf, B. N. Halpern, Brit. J. Exp. Pathol., **36**, 226 (1955). [5] J. G. Howard, D. Rowley, A. C. Wardlaw, Immunology, **1**, 181 (1958). [6] J. G. Howard, J. Pathol. and Bacteriol., 78, № 2, 471 (1959). [7] W. T. Kabisch, Anat. Rec., **128**, № 3, 447 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ГИСТОЛОГИЯ

В. А. ЯКОВЛЕВ, Л. К. ТИТОВА, А. А. БРОНШТЕЙН и Я. А. ВИННИКОВ

ЛОКАЛИЗАЦИЯ И ЦИТОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БЕЛКОВ ВОЛОСКОВЫХ КЛЕТОК КОРТИЕВА ОРГАНА В СОСТОЯНИИ ОТНОСИТЕЛЬНОГО ПОКОЯ И В УСЛОВИЯХ ЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузеном 9 VII 1960)

В ряде работ, выполненных Я. А. Винниковым и Л. К. Титовой ([1-4]) было обнаружено, что активность некоторых ферментов в волосковых клетках кортиева органа меняется в условиях звукового воздействия на животное. При коротких сроках озвучивания (15—30 мин.), как правило, обнаруживалось повышение их активности, а при более длительных сроках (1; 2; 4; 6 час.), напротив, активность изученных ферментов постепенно падала. В гистофизиологических опытах с использованием метода прижизненной окраски было также показано качественно ([2]) и количественно ([3]), что при звуковых воздействиях в волосковых клетках имеют место денатурационные изменения белковых комплексов цитоплазмы. Таким образом, можно было предполагать, что изменение активности ферментов при действии звукового раздражителя, и в частности повышение их активности на первой стадии, объясняются изменениями конфигурации белковых молекул — развертыванием глобул с освобождением большого числа активных функциональных групп. Вместе с тем эти явления могли быть также связаны с изменением в таких условиях концентрации суммарного белка цитоплазмы волосковых клеток. В связи с этим было предпринято цитохимическое изучение белков волосковых клеток кортиева органа несколькими методами при различных сроках озвучивания животных.

Для суждения об общем содержании белка в структурах волосковых клеток была использована тетразониевая реакция Даниелли ([4]). Сульфгидрильные группы определялись по методике Яковлева и Нистратовой ([5]). Для одновременного выявления сульфгидрильных и дисульфидных групп материал предварительно выдерживался в растворе унитиола ([6]). Концентрация концевых α-ациламидо-карбоксильных групп определялась по способу Барнетта и Зелигмана ([7]).

Исследование проводилось на морских свинках, а также частично на кроликах и котятах. I серия—контроль. Во II серии опытов животные предварительно подвергались воздействию звуков высокой частоты (1500 гц, 95 дб) в течение 15 и 30 мин., 1; 2; 4 и 6 час. В III серии опытов животных озвучивали низкими частотами (300 гц, 95 дб) в течение тех же сроков. Во всех сериях опытов гистохимические реакции проводились на тотальных органах, выделенных из внутреннего уха по описанной ранее методике ([8]) и фиксированных в жидкости арнуа. На плоскостных тотальных препаратах кортиева органа животных, не подвергавшихся воздействию звука, удается отчетливо проследить распределение суммарного белка, тиоловых и карбоксильных групп во всех структурах органа.

При проведении тетразониевой реакции структуры кортиева органа окрашиваются в коричнево-фиолетовый цвет разной интенсивности в зависимости от концентрации в них суммарного белка. Весьма богаты белком внутренние волосковые клетки. В ядрах белок концентрируется в оболочке, ядрышке и глыбках хроматина. Он отчетливо выявляется также в оболочках этих клеток и в многочисленных гранулах цитоплазмы. В некоторых случаях скопления таких гранул неправильной округлой формы распола-

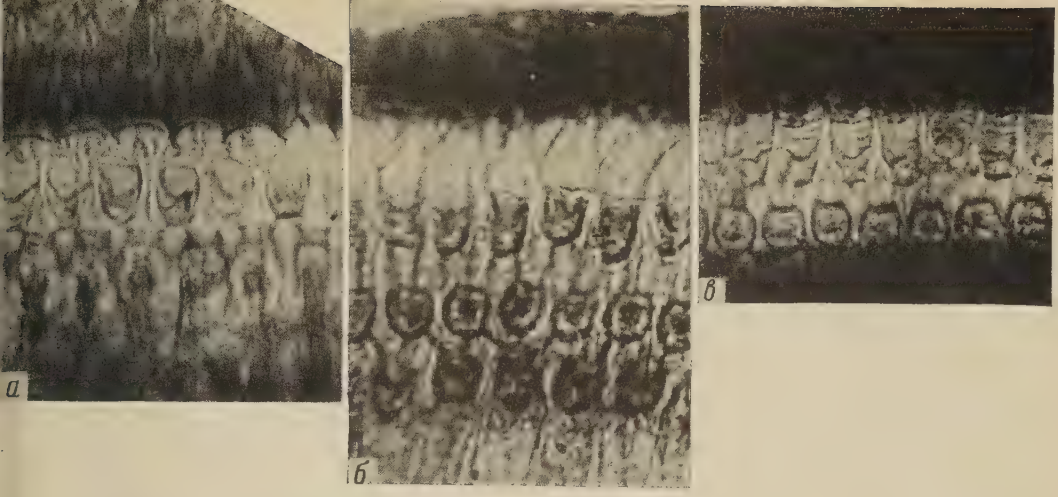


Рис. 1. Тотальный плоскостной препарат кортиева органа морской свинки на уровне нижнего (4-го) завитка улитки от животного: *а* — находившегося в состоянии относительного покоя, *б* — подвергнутого в течение 30 мин. и *в*—в течение 1 часа звуковому воздействию 1500 гц, 95 дб. Содержание суммарного белка в наружных волосковых клетках. Обработка по Даниелли. Ок. 7, об. им. 90×

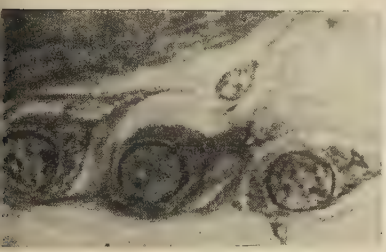


Рис. 2

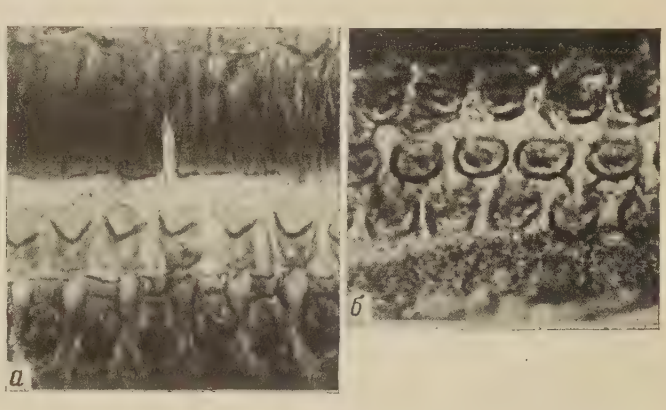


Рис. 3

Рис. 2. Тотальный препарат нейронов спирального ганглия морской свинки. Обработка по Даниелли для выявления суммарного белка. Ок. 7, об. им. 90×

Рис. 3. Тотальный плоскостной препарат кортиева органа морской свинки на уровне нижнего (4-го) завитка улитки от животного: *а* — находившегося в состоянии относительного покоя, *б* — подвергнутого в течение 30 мин. звуковому воздействию 1500 гц, 95 дб. Содержание SH-групп в наружных волосковых клетках. Обработка по Яковлеву и Нистратовой. Ок. 7, об. им. 90×

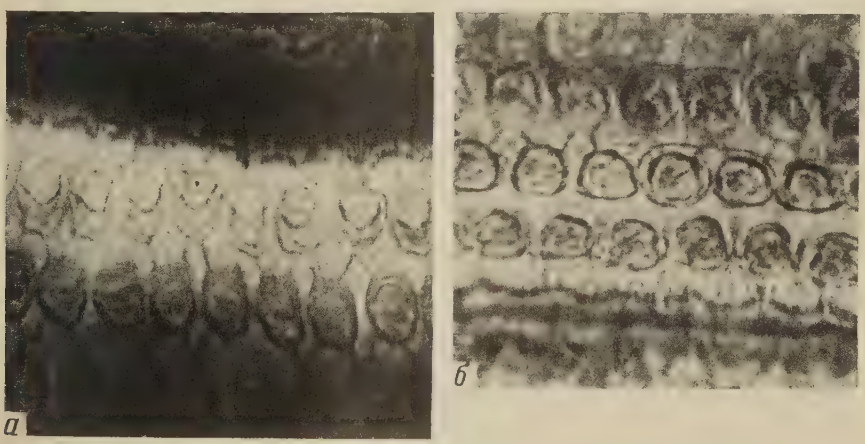


Рис. 4. Тотальный плоскостной препарат кортиева органа морской свинки на уровне нижнего (4-го) завитка улитки от животного: *а* — находившегося в состоянии относительного покоя, *а* — подвергнутого в течение 30 мин. звуковому воздействию 1500 гц, 95 дб. Содержание СООН-групп в наружных волосковых клетках. Обработка по Барнетту и Зелигману. Ок. 7, об. им. 90×

гаются в основании волосковых клеток под ядром. Но в особенно большой концентрации обнаруживается белок в волосках этих клеток. Располагаясь на их поверхности волоски образуют прерывистую коричнево-фиолетовую каемку, которая тянется вдоль всей спирали улитки. Богаты белком и наружные волосковые клетки, хотя его концентрация здесь несколько меньшая по сравнению с внутренними волосковыми клетками (рис. 1*а*). Так же как и в последних, особенно высока концентрация белка в волосках наружных волосковых клеток, которые на препаратах имеют вид γ-образной интенсивно окрашенной в фиолетово-коричневый цвет щеточки. В нейронах спирального ганглия наряду с общей диффузной локализацией белка в цитоплазме особенно высоко его содержание в глыбках Ниссля (рис. 2). В ядре нейронов белок содержится в ядрышках, хроматине и резко контурированной ядерной оболочке. В аксоне концентрация белка снижена, а в дендрите, напротив, довольно высока. Поэтому дендриты очень отчетливо прослеживаются вплоть до выхода из habenula perforata. Белок содержится и в других элементах кортиева органа: в базилярной мембране, рейснеровской и кортиевой перепонках, в клетках-столбах, в клетках Дейтерса, Гензена и Клаудиуса.

При гистохимическом выявлении в кортиевом органе SH-групп его структуры окрашиваются в розовато-малиновый цвет. Во внутренних волосковых клетках SH-группы обнаруживаются в гранулах цитоплазмы, образующих иногда выраженные скопления под ядром, в ядерной мембране, хроматине и ядрышке, но наиболее высока их концентрация в белках чувствительных волосков. В наружных волосковых клетках SH-групп несколько меньше, поэтому на препаратах эти клетки выделяются в виде светлой мозаики на более темном фоне фаланг вспомогательных структур (рис. 3*а*). Все же и в них SH-группы могут быть обнаружены в клеточной оболочке, в вакуолизированной цитоплазме и в ядерных структурах. Относительно много SH-групп в волосках щеточки. В нейронах спирального ганглия SH-группы обнаруживаются в клеточной и ядерной оболочках, в ядрышке и хроматине ядра и в нисслевской субстанции цитоплазмы, где их особенно много. Высокая концентрация SH-групп в дендритах позволяет прослеживать их на большом расстоянии от места выхода из тела клетки. Имеются SH-группы и в аксонах. SH-группы локализуются также и в других элементах кортиева органа.

Улитки после проведения гистохимической реакции для суммарного выявления SH- и SS-групп отличаются уже на глаз более резкой малиновой окраской. Усиление окраски касается практически всех структур, в том числе и содержащих SH-группы, что свидетельствует об одновременном наличии в них также и SS-групп. Вместе с тем наиболее выражено усиление окраски при суммарном определении SH- и SS-групп в нейронах спирального ганглия и их клетках-сателлитах, что может говорить о значительном содержании здесь SS-групп.

COOH-группы белковой природы представлены во внутренних и наружных волосковых клетках в сравнительно небольшой концентрации в их оболочках, цитоплазматических гранулах, в ядерной мембране, хроматине и ядрышке. Концентрация COOH-групп значительно повышается в волосках как внутренних, так и наружных волосковых клеток (рис. 4*а*). В нейронах спирального ганглия концентрация COOH-групп также в общем невелика. Однако они все же несомненно имеются в цитоплазме нейронов в области глыбок Ниссля, в ядерной оболочке, ядрышке и глыбках хроматина. Обнаруживаются они и в аксонах. В дендритах в области habenula perforata COOH-группы не прослеживаются. Можно отметить также высокую концентрацию COOH-групп и в других элементах кортиева органа.

При воздействии на животных звуком частотой 1500 гц и громкостью 95 дб (II серия опытов) уже через 15 мин. имело место округление отдельных волосковых клеток и увеличение размеров их ядер в области нижнего и нижней части среднего завитков улитки, что является типичным морфо-

логическим выражением возбуждения волосковых клеток ([2]). В таких клетках наблюдалось увеличение концентрации суммарного белка, SH- и SS-групп, а также СООН-групп в структурах цитоплазмы и ядра. 30-минутное озвучивание этой частотой приводило к возбуждению практически всех наружных волосковых клеток указанных отделов улитки с одновременным резким повышением концентрации белка и его функциональных групп в цитоплазме и ядрах этих клеток (рис. 1*б*, 3*б*, 4*б*). Содержащие белок глыбки хроматина перемещались к периферии ядра, волосковая щеточка в связи с округлением тела клетки принимала форму дуги. Некоторое увеличение концентрации белка и его функциональных групп происходило также в отдельных нейронах спирального ганглия, расположенных на уровне нижних завитков—особенно в глыбках Ниссля.

Через 1; 2; 4 и 6 час. звукового воздействия имело место постепенное падение интенсивности гистохимической реакции на суммарный белок, тиоловые и карбоксильные группы в рецепторных клетках кортиева органа, расположенных на нижних завитках. Уже после часового воздействия можно было отметить уменьшение концентрации суммарного белка и исследованных функциональных групп в оболочках наружных волосковых клеток, их цитоплазматических гранулах, в волосках, а также структурах ядер (рис. 1*в*). Через 2; 4 и 6 час. воздействия имело место дальнейшее падение концентрации белка, SH-, SS- и СООН-групп в указанных структурах, ввиду чего волосковые клетки становились при проведении соответствующих реакций все более и более «светлыми». Наряду с этим при 2-часовом воздействии в отдельных наружных волосковых клетках концентрация белков вновь начинала повышаться. На фоне большинства «светлых» клеток такие наружные волосковые клетки выглядели темноокрашенными. По мере удлинения срока озвучивания (4—6 час.) число «темноокрашенных» клеток возрастало. Изменения в распределении и концентрации белков во внутренних волосковых клетках в отличие от наружных обычно удавалось обнаружить только после часового озвучивания. При этом наблюдалось падение концентрации суммарного белка, SH-, SH- и SS- и СООН-групп в цитоплазме за исключением упоминавшихся выше гранулярных скоплений у базального полюса клеток. Больше того, в этих скоплениях обнаруживалось даже некоторое повышение концентрации суммарного белка и СООН-групп, в то время как концентрация тиоловых групп в них менялась мало. Только лишь через 2; 4 и 6 час. озвучивания в связи со значительным общим падением концентрации белка во внутренних волосковых клетках наблюдалось и некоторое снижение его концентрации в описанных гранулярных скоплениях. Несомненное падение концентрации суммарного белка, SH-, SH- и SS- и СООН-групп наблюдалось при длительных сроках озвучивания в телах многих нейронов спирального ганглия нижних завитков улитки, в то время как их концентрация в дендритах и аксонах этих клеток оставалась практически без изменения.

При действии на животных звука низкой частоты 300 гц, 95 дб (III серия опытов) через 15—30 мин.; 1; 2; 4 и 6 час. прослеживались аналогичные II серии опытов изменения в концентрации суммарного белка, тиоловых и карбоксильных групп с той лишь разницей, что они касались структур кортиева органа, расположенных на верхних завитках улитки.

Встает вопрос о природе обнаруженных изменений концентрации белка и его функциональных групп в волосковых клетках кортиева органа при разных сроках озвучивания животного. Как хорошо известно благодаря классическим исследованиям Д. Н. Насонова и его школы, возбуждение клетки сопровождается денатурационными изменениями ее белковых комплексов ([9]). Унгар ([10]) рассматривает денатурацию как ослабление твердой ультраструктуры белковой молекулы, которое вызывается разрывом некоторых поперечных связей (водородных, дисульфидных, тиоэфирных и др.), определяющих общую конфигурацию нативной белковой молекулы. При этом на поверхности белковой молекулы могут появляться химически актив-

ные функциональные группы, в том числе сульфгидрильные и карбоксильные, которые в нативном белке находились в замаскированном состоянии. Таким образом, повышение концентрации SH- и COOH-групп в белках наружных волосковых клеток кортиева органа и некоторых нейронах спирального ганглия после 15—30-минутного озвучивания животного можно расценить как результат денатурационных изменений третичной или вторичной структуры белковых комплексов при адэкватном возбуждении этих клеток. С этой точки зрения трудно, однако, понять наблюдавшееся в них при коротких сроках озвучивания повышение концентрации суммарного белка и общего количества SH- и SS-групп. В связи с этим можно высказать предположение, что на первых этапах возбуждения волосковых клеток имело место усиление синтетических процессов в клетке за счет легко мобилизуемых ресурсов. Косвенным подтверждением такой возможности является то обстоятельство, что концентрация РНК в цитоплазме волосковых клеток при малых сроках воздействия звуком также возрастает ([11]). Вместе с тем нельзя полностью исключить возможность того, что усиление окрашиваемости структур волосковых клеток при проведении тетразониевой реакции в первые этапы озвучивания было связано с повышением доступности ароматических аминокислот белков для гистохимических реактивов вследствие денатурации белков.

При длительных сроках воздействия на животных звуком (1; 2; 4 и 6 час.) концентрация суммарного белка, SH-, SH- и SS-, а также COOH-групп в наружных и внутренних волосковых клетках и нейронах спирального ганглия постепенно падала и снижалась ниже «нормальной». Этот факт можно понять исходя из представлений о том, что при далеко зашедшей денатурации белков увеличивается их атакуемость внутриклеточными протеолитическими ферментами-катепсинами ([12], [13]). Можно предполагать, что при длительных сроках звукового воздействия в волосковых клетках кортиева органа также имеет место усиление распада белков, причем образующиеся в результате этого процесса низкомолекулярные фрагменты полипептидных цепей вымываются из клетки во время фиксации органа и не улавливаются поэтому при последующей гистохимической обработке.

Полученные данные свидетельствуют о том, что изменения в структуре белков волосковых клеток кортиева органа при их возбуждении, обозначаемые термином «денатурация», характеризуются рядом химических изменений, выявляемых с помощью гистохимических методов. При кратковременном действии звука обнаруживается большое число белковых функциональных групп (SH, SS, COOH), что, возможно, находится в непосредственной связи с наблюдавшимся Винниковым и Титовой повышением активности некоторых ферментов в волосковых клетках при 15—30-минутном озвучивании животных. Происходившее при длительных сроках озвучивания снижение активности этих ферментов, вероятно, объясняется общим снижением содержания белка, в том числе и специфического ферментного белка, за счет усиления протеолиза.

Институт эволюционной физиологии им. И. М. Сеченова
Академии наук СССР

Поступило
8 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Я. А. Винников, Л. К. Титова, Бюлл. эксп. биол. и мед., **44**, № 10, 60 (1957); **45**, № 3, 101 (1958); ДАН, **119**, № 1, 164 (1958); **122**, № 5, 921 (1958). [2] Я. А. Винников, Л. К. Титова, ДАН, **116**, № 2, 227 (1957). [3] Я. А. Винников, М. М. Соколова, ДАН, **137**, № 1 (1961). [4] Э. Пирс, Гистохимия, теоретическая и прикладная, М., 1956. [5] В. А. Яковлев, С. Н. Нистратова, В сборн. Гистохимические методы в нормальной и патологической морфологии, М., 1958, стр. 106. [6] Л. М. Герштейн, В сборн. Гистохимические методы в нормальной и патологической морфологии, М., 1958, стр. 114. [7] R. Barrnett, A. Seligman, J. Biophys. and Biochem. Cytol., **4**, 169 (1958). [8] Я. А. Винников, Л. К. Титова, Арх. анат., гистол. и эмбриол., **36**, № 4, 821 (1959). [9] Д. Н. Насонов, Местная реакция протоплазмы и распространяющееся возбуждение, М.—Л., 1959. [10] Д. Унгар, Цитология, **1**, № 6, 627 (1959). [11] Я. А. Винников, Л. К. Титова, Бюлл. эксп. биол. и мед., **45**, № 4, 73 (1958). [12] M. Anson, A. Mirski, J. Gen. Physiol., **17**, 393 (1934). [13] M. Gaitonde, I. D. Richter, 19 Congr. Int. Physiol., 1953, p. 376.

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ГЕНЕТИКА

Х. ГЁРИНГ, Т. А. МИТЧЕНКОВА и М. Д. БАРСУКОВА

ПРЕОДОЛЕНИЕ САМОСТЕРИЛЬНОСТИ И ДЕПРЕССИИ ПОТОМСТВА ПРИ ИНЦУХТЕ РЖИ

(Представлено академиком Т. Д. Лысенко 16 VII 1960)

При принудительном самоопылении перекрестноопыляющихся растений наблюдается более или менее ярко выраженная стерильность и снижение жизненности потомства. Например, у ржи завязывание семян снижается примерно до 1—2%. Исследования по преодолению самостерильности и повышению жизненности потомства от инцухта имеют большое значение для решения некоторых теоретических вопросов биологии оплодотворения и практических задач сельского хозяйства.

На основе физиологического понимания процесса оплодотворения, разработанного Т. Д. Лысенко ([1], [2]), были предложены способы преодоления самостерильности и депрессии потомства при инцухте перекрестноопыляющихся растений: а) внутриклоновое переопыление после воспитания в различных условиях ([3]), б) доопыление чужеродной пыльцой ([4]), в) воздействие физиологически активными веществами на процесс оплодотворения при инцухте ([5]).

Нами изучалось влияние чужеродного доопыления и физиологически активных веществ на завязывание семян и жизненность потомства при инцухте ржи озимой (сорт Вятка Фаленская) и яровой (сорт Онохойская). Работа проводилась с 1956 по 1959 гг. на агробиологической станции Московского университета в Чашникове, Моск. обл. и на экспериментальном участке на Ленинских горах.

Для изоляции колосьев использовались пергаментные изоляторы. Доопыление или воздействие проводили высыпанием большого количества пыльцы или выливанием определенного количества (0,8 мл) раствора веществ в открытый сверху изолятор, после чего последний снова закрывали. Для вариантов с убитой пыльцой хранили пыльцу в эксикаторе в течение 2—3 дней над парами спирта. Физиологически активные вещества применяли в виде водных растворов.

Были поставлены контрольные опыты по изучению действия физиологически активных веществ на неоплодотворенные цветки (колосья предварительно кастрировали). Оказалось, что только в варианте с воздействием индолилуксусной кислотой образовалось несколько щуплых семян. Во всех других вариантах без опыления семян не образовывалось.

Результаты по завязыванию семян представлены в табл. 1. Полученные нами данные подтверждают результаты работ других авторов о том, что при чужеродном доопылении повышается самофертильность ржи. Но в наших опытах положительное влияние на завязывание семян при инцухте ржи оказывала также убитая пыльца тех же доопылителей и убитая пыльца, взятая с других растений этого же сорта ржи. Пониженная эффективность доопыления убитой пыльцой, по сравнению с доопылением свежей пыльцой, возможно, имеет две причины: во-первых, это может быть следствием уменьшения взаимодействия пыльцы и рыльца из-за неспособности пыльцы к прорастанию; во-вторых, это может обусловливаться распадом некоторых физиологически активных веществ в пыльце во время ее умерщвления.

Повышение завязывания семян при инцухте ржи мы получили также при воздействии на процесс оплодотворения физиологически активными веществами. При инцухте с воздействием индолилуксусной кислотой завя-

Таблица 1

Завязывание семян при инцухте ржи с доопылением чужеродной и убитой пыльцой и воздействием физиологически активными веществами

Вариант	Озимая рожь, 1956 г.		Озимая рожь, 1958 г.		Яровая рожь, 1958 г.	
	число цветков	завязывание семян в %	число цветков	завязывание семян в %	число цветков	завязывание семян в %
Принудительное переопыление	802	70,2	1012	72,6	884	55,2
Инцухт	12500	2,31	8090	1,59	219240	2,60
Инцухт с доопылением пыльцой:						
ежи сборной	590	6,24	—	—	—	—
подорожника узколистного	510	27,60	—	—	1724	3,87
Инцухт с доопылением убитой пыльцой:						
ежи сборной	680	3,97	—	—	—	—
подорожника узколистного	600	5,67	—	—	—	—
ржи своего сорта	1474	9,69	—	—	—	—
Инцухт с воздействиями физиологически активными веществами:						
С и РР (1 : 20)	—	—	980	3,17	—	—
С и РР (1 : 40)	480	13,96	—	—	1236	2,70
РР (1 : 60)	—	—	—	—	1172	3,78
ИУК (1 : 1000)	480	8,96	390	7,20	—	—
ИУК (1 : 10000)	—	—	—	—	1401	6,11
ФУК (1 : 10000)	—	—	—	—	593	7,32
ФУК (1 : 100000)	—	—	—	—	824	3,94
ФУК (1 : 1000000)	—	—	—	—	576	5,81
Смесь из С, РР, ИУК и ФУК	—	—	—	—	340	2,60

Примечание. Обозначения здесь и дальше: С — аскорбиновая кислота; РР — никотиновая кислота, ИУК — индолилуксусная кислота, ФУК — фенилуксусная кислота. Концентрация физиологически активных веществ в смеси была: С 1 : 40, РР 1 : 40, ИУК 1 : 10000, ФУК 1 : 10000.

зывание семян у обоих сортов ржи оказалось в 3 –4 раза выше, чем при чистом инцухте. Смесь витаминов С и РР в концентрации 1 : 40 дала хорошие результаты только на озимой ржи. Фенилуксусная кислота дала лучший результат при воздействии ее на процесс оплодотворения в концентрации 1 : 10 000. Смесь физиологически активных веществ не оказала положительного влияния на преодоление самостерильности. Интересно, что подобное явление наблюдала З. В. Лебедева (6) при доопылении кукурузы смесью пыльцы ржи, конопли, подсолнечника и тыквы. Смесь пыльцы этих видов не влияла на завязывание семян при инцухте, хотя каждый из компонентов в отдельности повышал его. Это, конечно, не означает, что любая смесь пыльцы или физиологически активных веществ будет неэффективной. Полученные результаты только наглядно демонстрируют сложность взаимоотношений физиологических процессов и должны предостеречь от упрощенных взглядов на биологические процессы.

Таблица 2

Характеристика всходов от инцухта озимой ржи с доопылением чужеродной и убитой пыльцой и воздействием физиологически активными веществами 1956 г.

Вариант	Всхожесть через 16 дней в %	Высота на 20 день в см	Средний сырой вес на 44 день в г
Принудительное переопыление	92	26,6	1,30
Инцухт	54	20,3	1,11
Инцухт с доопылением пыльцой:			
ежи сборной	56	20,0	1,08
подорожника узколистного	87	24,8	1,28
Инцухт с доопылением убитой пыльцой:			
ежи сборной	65	21,6	1,12
подорожника узколистного	85	22,9	1,01
Инцухт с воздействием физиологически активными веществами:			
С и РР (1 : 40)	84	27,0	1,34
ИУК (1 : 1000)	94	22,0	1,18

Потомство от семян из опыта 1956 г. выращивали в лабораторных условиях в течение 44 дней (табл. 2), а от опыта 1958 г. — в полевых условиях (табл. 3).

Данные таблиц 2 и 3 показывают, что растения от чистого инцухта по таким показателям, как выживаемость, урожайность и другим, значительно уступали растениям от перекрестного опыления. Особенно большая разница наблюдалась у яровой ржи в 1959 г. Потомство от инцухта с доопылением пыльцой подорожника узколистного оказалось по этим показателям лучше потомства от чистого инцухта и приближалось к потомству от

перекрестного опыления. Неэффективным или малоэффективным было доопыление пыльцой ежи сборной и доопыление убитой пыльцой.

Большой интерес представляют результаты воздействия физиологически активными веществами на процесс оплодотворения при инцухте ржи. По выживаемости довольно постоянные результаты давало потомство от инцухта с воздействием индолилуксусной кислотой. Это потомство было лучше, чем растения от чистого инцухта, но хуже, чем потомство от перекрестного опыления. На урожайность растений положительное влияние оказало прежде всего воздействие на процесс оплодотворения при инцухте смеси аскорбиновой и никотиновой кислот. Урожайность (по зерну) при этом была даже выше, чем в варианте с перекрестным принудительным опылением (озимая рожь).

Менее определенные результаты дало воздействие фенилуксусной кислотой в разных концентрациях. В основном показатели этих вариантов лишь незначительно превышали такие же показатели в варианте чистый инцухт. Как и по завязыванию семян, воздействие смесью физиологически активных веществ не оказало положительного влияния на жизненность потомства по сравнению с чистым инцухтом.

Таблица 3

Характеристика растений от инцухта ржи с доопылением чужеродной пыльцой и воздействием физиологически активными веществами, 1959 г.

Вариант	Число зерен	Полевая всхожесть в %	Выживаемость в %	Средняя высота главного стебля в см	Среднее число зерен на 1 растение	Средний вес зерен на 1 растение в г	Коэффициент размножения
Озимая рожь урожая 1958 г.							
Принудительное переопыление	100	89	68	136	75	1,98	51,0
Инцухт (И)	100	73	59	115	54	1,31	31,9
И + ИУК (1 : 1000)	30	83	60	119	61	1,53	36,6
И + С и РР (1 : 20)	29	76	41	132	79	2,18	32,4
Яровая рожь урожая 1958 г.							
Принудительное переопыление	437	85	75	123	27,0	0,62	20,3
Инцухт (И)	153	80	48	85	14,8	0,23	7,1
И + пыльца подорожника	87	73	60	107	26,8	0,50	16,1
И + ИУК (1 : 10000)	79	75	56	101	28,5	0,48	16,0
И + С и РР (1 : 40)	28	72	64	104	24,5	0,54	15,7
И + РР (1 : 160)	46	63	44	99	35,8	0,77	15,8
И + ФУК (1 : 10000)	43	82	70	92	16,0	0,29	11,2
И + ФУК (1 : 100000)	30	60	33	97	22,0	0,58	7,3
И + ФУК (1 : 1000000)	24	63	56	90	20,6	0,42	11,5
И + смесь С, РР, ИУК и ФУК	26	66	54	93	12,9	0,28	7,0

Надо отметить, что различные условия принудительного самоопыления по-разному сказались на завязывании семян, на выживаемости и урожайности потомства. Особенно ярким примером этого являются варианты с воздействием витаминов при инцухте. В этих вариантах у потомства наблюдалась хорошая урожайность в среднем на одно растение, но плохая выживаемость. Доопыление пыльцой ежи сборной повышало завязывание семян, но не влияло на жизненность потомства. Следовательно, замечается определенная специфичность действия пыльцы различных видов или растворов различных физиологически активных веществ.

Выражаем благодарность Н. И. Фейгинсону за руководство работой.

Поступило
15 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Т. Д. Лысенко, Яровизация, № 1 (1935). [2] Т. Д. Лысенко, О наследственности и ее изменчивости, М., 1943. [3] И. Е. Глущенко, Яровизация, № 4 (1937). [4] Г. А. Бабаджанян, Избирательная способность оплодотворения сельскохозяйственных растений, Ереван, 1947. [5] Е. А. Бритиков, Р. Н. Петропавловская, ДАН, **97**, № 2 (1954). [6] З. В. Лебедева, ДАН, **122**, № 3 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ГЕНЕТИКА

Академик Н. В. ЦИЦИН

НОВЫЕ — ВЕТВИСТЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ МЯГКИХ ПШЕНИЦ

До последнего времени среди пшениц ветвистоколосые формы были известны только у трех видов: Triticum turgidum L., Tr. dicoccum (Schrenk) Schübl. и Tr. vavilovianum Jakub. Ветвистых пшениц среди Triticum vulgare Host. не было известно.

В настоящее время путем отдаленной гибридизации, являющейся неисчерпаемым источником формообразования, получены новые разновидности мягкой пшеницы, имеющие ветвистый колос. Первые две ветвистоколосые формы мягкой пшеницы были получены нами в результате гибридизации озимых пшениц с ветвистоколосыми формами Agropyrum glaucum Desf. и дальнейшего свободного опыления F_1 и F_2 пшенично-пырейными гибридами, растущими на питомнике, и затем систематического индивидуального отбора.

В дальнейшем, при гибридизации этих ветвистых форм пшеницы с другими пшеницами и пшенично-пырейными гибридами, было получено большое разнообразие совершенно константных форм ветвистых пшениц, различающихся по структуре колоса, его остистости, опушению и окраске, а также по форме и окраске зерна и другим менее заметным морфологическим и биологическим признакам. Большинство этих форм имеют колосья пшеничного типа и характеризуются следующими основными показателями, определяющими вид: колосья в зрелом состоянии не распадаются на колоски, лицевая сторона шире боковой двухрядной; колосковые чешуи кожистые, немного короче цветков; киль слабо выражен, у основания чешуи имеется продольная складчатость и поперечная вдавленность; внутренняя цветковая чешуя всех цветков немного короче наружной цветковой чешуи или равна ей.

В соматических клетках этих форм 42 хромосомы ($2n$).

Таким образом, по морфологическому строению, числу хромосом ветвистоколосые пшенично-пырейные гибриды относятся к виду мягких пшениц. Поскольку, как указывалось, среди мягких пшениц не было ветвистоколосых форм, тем более константных, мы рассматриваем ветвистые пшенично-пырейные гибриды как новые разновидности Tr. vulgare.

Многие ветвистоколосые формы пшеницы представляют не только теоретический, но и большой практический интерес благодаря тому, что содержат в колосе большое число зерен, что обусловливает их высокую урожайность. Необходимо заметить, что многие формы ветвистоколосых разновидностей имеют стекловидное высококачественное зерно с высоким содержанием белка.

В настоящее время нами было получено шесть ветвистоколосых разновидностей мягкой пшеницы (рис. 1), которые характеризуются следующими признаками:

1. Triticum vurlgare var. rubroramosum Cicin имеет ветвистые, неопушенные красные колосья с красными остями и красным зерном.

2. Triticum vulgare var. alboramosum Cicin отличается ветвистыми, неопушенными белыми колосьями с белыми остями и красным зерном.

3. Triticum vulgare var. rubromultispicatum Cicin характеризуется ветвистыми, неопушенными, безостными красными колосьями с красным зерном.

4. Triticum vulgare var. albomultispicatum Cicin отличается ветвистыми, неопушенными, безостными белыми колосьями с красным зерном.

Рис. 1. *а* — Triticum vulgare var. rubroramosum Cicin; *б* — Tr. var. alboramosum Cicin; *в* — Tr. var. rubromultispicatum Cicin; *г* — Tr. var. albomultispicatum Cicin; *д* — Tr. var. ramosovillosum Cicin; *е* — Tr. var. multispicatovillosum Cicin

5. Triticum vulgare var. ramosovillosum Cicin имеет ветвистые, опушенные, безостные красные колосья с красным зерном.

6. Triticum vulgare var. multispicatovillosum Cicin имеет ветвистые, опушенные, безостные белые колосья, с красным зерном.

Descriptiones varietatum novarum

Triticum vulgare var. rubroramosum Cicin var. nov. Spica ramosa, glabra, rubra, arista rubra; caryopsis rubra.

Triticum vulgare var. alboramosum Cicin var. nov. Spica ramosa, glabra, albida; arista albida; caryopsis rubra.

Triticum vulgare var. rubromultispicatum Cicin var. nov. Spica ramosa, glabra, non aristata, rubra; caryopsis rubra.

Triticum vulgare var. albomultispicatum Cicin var. nov. Spica ramosa, glabra, non aristata, albida; caryopsis rubra.

Triticum vulgare var. ramosovillosum Cicin var. nov. Spica ramosa, pubescens, non aristata, rubra; caryopsis rubra.

Triticum vulgare var. multispicatovillosum Cicin var. nov. Spica ramosa, pubescens, non aristata, albida; caryopsis rubra.

Поступило
29 X 1960

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ГИДРОБИОЛОГИЯ

В. Н. НИКИТИН

ВЛИЯНИЕ ТЕЧЕНИЙ НА КОЛИЧЕСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ДОННОЙ ФАУНЫ В СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ЧЕРНОГО МОРЯ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузеном 28 VI 1960)

Течения и другие формы движения воды в море являются, как это хорошо известно, мощным экологическим фактором, оказывающим большое влияние на состав и распределение донной фауны. Что же касается влияния течений на общее количество и величину биомассы донного населения, то в этом отношении данные очень ограничены.

Так, в большой американской монографии ([1]), гл. XIII) имеются общие указания на то, что характер фауны и флоры и плотность населения в литоральной зоне в какой-то степени зависят от природы течений, и в частности от относительного богатства их пищевыми материалами. Сперк ([2]) считает, что распространение у Фаррерских островов биоценоза эпифауны Modiola, дающего биомассу до 17 кг/м², зависит от постоянной смены воды, приносящей пищевые вещества.

Для Черного моря мы находим интересные данные у Нечаева ([3]), который указывает на прямую связь в распространении у берегов Болгарии мидиевых поселений с идущим от северо-востока к юго-западу течением, которое несет большое количество детрита, поступающего от устьев Дуная и оседающего на дно при ослаблении быстроты течения, зависящем от смены направления и силы ветра. Арнольди ([4]), изучавший бентос Каркинитского залива, считает, что проходящие здесь течения могут оказывать существенное влияние на количественное распределение донной фауны. Изучение распределения мидиевых поселений в северо-западной части Черного моря ([5]) показало, что к северу от параллели 46° эти поселения расположены вокруг центральной части района, где мидиевых поселений уже не встречается и иловой грунт заселен биоценозом синдесмия — мелинна. Такое расположение мидиевых поселений в этой части моря совпадает с направлением течений, схема которых дана в лоции Черного моря (1937 г.), где центральную часть, находящуюся внутри кольца течений, можно рассматривать, как халистатический район. Окружающие эту центральную часть мидиевые поселения можно разделить на две не совсем равные части: несколько меньшую — восточную и бóльшую — западную. Граница между ними проходит на севере около выхода Днепро-Бугского лимана, а на юге около меридиана 31°10′ (см. рис. 1). Такое деление оправдывается различием условий жизни в этих двух частях мидиевых поселений, главным образом — условий питания. Для восточной части подсчет среднего веса на 1 м² всех животных макробентоса, кроме рыб, дал биомассу 335 г, а для западной части 630 г. Среднее количество животных бентоса в восточной части составляет 275, а в западной 698 экз/м².

При этом надо сказать, что биоценоз мидиевых поселений как в восточной, так и в западной частях складывается одинаково из двух биоценотических группировок: одной, связанной с илистопесчаным грунтом с ракушечником, и другой, связанной с иловым грунтом,— обе с характерным для них составом доминирующих и второстепенных компонентов биоцено-

за. Причины, от которых зависит столь большая разница в весе и количестве животных бентоса в западной и восточной частях мидиевых поселений, обусловлены почти исключительно тем различием в количестве пищевого материала (главным образом растительного детрита), который приносится проходящими здесь течениями.

Над восточной частью этих поселений проходит течение, представляющее собою часть кругового циклонического течения Черного моря. Оно приходит сюда, идя от берегов Кавказа и Крыма, где у Керченского пролива оно пополняется детритным материалом из Азовского моря и расходует его, проходя вдоль южных и западных берегов Крыма, где пополнения

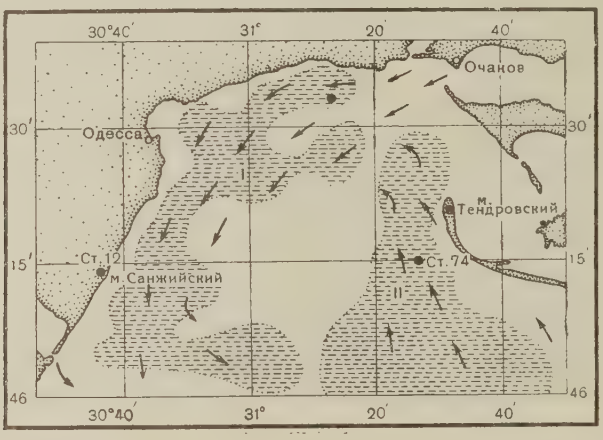


Рис. 1. Положение биоценоза мидиевых поселений и направление течений (стрелки) в северо-западной части Черного моря. I —западная часть, II — восточная часть

новым пищевым материалом не происходит ввиду крайне незначительного здесь материкового стока. Поэтому, пройдя м. Тарханкут, в северо-западной части моря, это течение, идущее над восточной частью мидиевых поселений, оказывается уже относительно обедненным детритным материалом.

Пройдя оконечность Тендровской косы и поворачивая к юго-западу, течение принимает воды Днепро-Бугского лимана (см. рис. 1), вносящие громадное количество фитопланктона и детрита. Таким образом, течение, проходящее над западной частью мидиевых поселений, несет воды, чрезвычайно обогащенные пищевыми веществами в сравнении с водами, проходящими над восточной частью этих поселений.

Подтверждением этому служат пробы сестона, взятые во время тех же работ по изучению распределения мидиевых поселений на двух станциях: одна — около северной части Тендровской косы (станция № 74, $\varphi = 46°15'$, $l = 31°26'$) и вторая — к юго-западу от выхода из Днепро-Бугского лимана (станция № 12, $\varphi = 46°33'$, $l = 31°13'2''$). На станции № 74 до впадения вод лимана сырой вес сестона составлял 340 мг/м³. Проба была взята в августе, и основная масса сестона состояла из фитопланктона. Полученный сырой вес пробы оказался очень близким к тому, который указан Галаджиевым (6) для проб планктона Каркинитского залива, взятых в августе 1934 г.

На станции № 12, находящейся вблизи от впадения вод Днепро-Бугского лимана, вес сестона составил 120 г/м³. Взятая на этой станции проба представляла собою густую зеленую массу, в подавляющем количестве состоящую из синезеленых водорослей, вынесенных из лимана.

Вся эта огромная масса водорослей, вынесенных из пресных вод в море, сравнительно быстро отмирает и в виде детрита движется вместе с течением,

постепенно опускаясь на дно. Таким образом для донной фауны доставляется обильный пищевой материал. Этими условиями, несомненно, и объясняется столь большая разница в величине биомассы животного бентоса в восточной и западной частях мидиевых поселений на северо-западе Черного моря.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
28 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. Sverdrup, M. Johnson, R. Fleming, The Oceans, 1946. [2] J. Spärck, Rapp. and Proc. ver., 57 (1929). [3] А. Нечаевъ, Тр. на оп. ихт. ст., Азопалъ, 1935, 3. [4] Л. В. Арнольди, Тр. Севастопольск. биол. станции им. А. О. Ковалевского, 7 (1949). [5] В. Н. Никитин, ДАН, **120**, № 4 (1958). [6] М. А. Галаджиев, Тр. Севастопольск. биол. станции им. А. О. Ковалевского, 6 (1948).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

МИКРОБИОЛОГИЯ

С. И. АЛИХАНЯН, С. З. МИНДЛИН, З. М. ЗАЙЦЕВА и Н. В. ОРЛОВА

ПОЛУЧЕНИЕ НЕАКТИВНЫХ МУТАНТОВ ACT. RIMOSUS И ОБРАЗОВАНИЕ АНТИБИОТИКА ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ КУЛЬТИВИРОВАНИИ

(Представлено академиком М. М. Шемякиным 14 VII 1960)

В исследованиях процессов биосинтеза многих продуктов обмена микробной клетки, таких как аминокислоты и витамины, большое значение приобрел метод, основанный на использовании биохимически недостаточных вариантов микроорганизмов ([1]). В ряде случаев изучение серии мутантов, у которых нарушен синтез одного определенного вещества в различных звеньях цепи реакций, привело к расшифровке механизма биосинтеза этого вещества или подтвердило выводы, полученные другими методами и на других организмах. В результате этих исследований были получены данные относительно путей биосинтеза триптофана, метионина и других аминокислот. Ценность результатов, полученных этим методом, делает весьма желательным распространение его и на изучение других процессов обмена веществ, в частности процессов биосинтеза антибиотиков, представляющих собой сложные органические соединения.

Можно наметить несколько путей исследования механизма образования антибиотических веществ с помощью мутантных форм соответствующих микроорганизмов. Один из них — это получение у микроорганизма-продуцента антибиотика биохимически недостаточных мутантов и изучение их способности к образованию антибиотических веществ. В этом случае предполагается установление определенной связи между процессом биосинтеза антибиотика и участием в этом процессе данного специфического метаболита (аминокислоты, витамина и т. д.).

Исходя из этих соображений мы изучали антибиотическую активность биохимически недостаточных вариантов Actinomyces rimosus — продуцента окситетрациклина. Было показано, что метиониновый и ниациновый мутанты Act. rimosus для антибиотикообразования нуждаются в значительно больших количествах этих веществ, чем для обеспечения их роста ([2]).

Другой путь исследований — это использование вариантов, утерявших в результате мутации способность к синтезу антибиотика. В этом случае, как и при расшифровке путей биосинтеза аминокислот или витаминов, для успеха работы необходимо получение неактивных вариантов, характеризующихся нарушениями синтеза антибиотиков на различных ступенях процесса и взаимно дополняющих друг друга при совместном выращивании. Однако немногочисленные попытки использования для этой цели неактивных мутантов не имели успеха. Так, Боннер производил попарное выращивание 55 неактивных вариантов продуцента пенициллина P. chrysogenum во всех возможных комбинациях, но ни в одном случае не наблюдал синтеза антибиотика ([3]). Гораздо позднее Сермонти получил неактивные варианты P. chrysogenum, возникшие, по-видимому, в результате различных мутаций, так как при скрещивании их между собой получались высокоактивные диплоидные формы. Но и в этом случае при совместном

ыращивании этих вариантов образования антибиотика не происходило (4). Значительное увеличение выхода антибиотика описано при совместном ыращивании продуцента цефалоспорина и продуцента пенициллина (5), также при совместном выращивании двух малоактивных штаммов Streptomyces aureofaciens (6). Однако в первом случае исходные штаммы выделяли соответствующие антибиотики и при раздельном выращивании, а во втором случае сдвиг активности при совместном выращивании был очень незначительным.

В продолжение наших предыдущих работ нами была предпринята попытка получить взаимно дополняющие друг друга неактивные мутанты продуцента окситетрациклина — Act. rimosus. При применении мутагенных факторов, помимо мутантов с измененными культурально-морфологическими свойствами, с высокой частотой возникают мутанты с измененной антибиотической активностью, а также неактивные мутанты, практически не выделяющие антибиотика (7).

Таблица 1

Частота возникновения неактивных вариантов в зависимости от дозы ультрафиолетовых лучей

Доза, эрг/мм²	Выживаемость, %	Число колоний	Из них неактивных	
			число	%
Без облучения	100	199	—	—
500	35,6	199	7	3,5
1000	6,8	199	14	7,0
2000	0,14	188	30	15,9
3000	0,0016	199	15	7,5
4000	0,00053	194	5	2,6
	Всего...	1178	71	6,0

Для получения неактивных мутантов использовались два высокоактивных близкородственных штамма Act. rimosus. Споры указанных штаммов обрабатывались различными мутагенными факторами (у.-ф. лучи, рентгеновские лучи, комбинированное воздействие этиленимина и у.-ф. лучей) и высевались на агаризованную питательную среду. Проверка антибиотической активности выросших колоний производилась путем глубинной ферментации, в колбах на качалке, на среде следующего состава: кукурузный экстракт 0,25—0,50% (по сухому весу); $(NH_4)_2SO_4$ 0,4%; крахмал 3,0%; NaCl 0,5%; $CaCO_3$ 0,5%; pH 7,0—7,2.

Мутанты, оказавшиеся неактивными или выделяющие лишь следы антибиотика, повторно проверялись в глубинных условиях ферментации, а также методом блоков при выращивании на агаризованной питательной среде.

Особенно часто возникновение неактивных мутантов происходило при применении в качестве мутагена у.-ф. лучей, причем в этом случае наблюдалась четкая зависимость числа возникших вариантов от дозы. Соответствующие данные для неактивных вариантов представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, в этом опыте был получен в общей сложности 71 неактивный мутант из общего числа 1178 проверенных вариантов. Заслуживает внимания очень высокая частота возникновения мутантов (15,9%) при дозе у.-ф. лучей в 2000 эрг/мм², а также то обстоятельство, что ни одного такого мутанта не было выделено из колоний, выросших из необлученных спор. Сходным образом при комбинированном воздействии этиленимина и у.-ф. лучей на споры другого активного штамма было выделено 17 неактивных мутантов этого штамма.

Неактивные мутанты обоих штаммов по внешнему виду колоний практически не различались между собой. Подавляющее большинство их (свыше $^3/_4$), на агаризованной кукурузной среде образовывали крупные округлые колонии с очень светлым, почти кремовым субстратным и белым воздушным мицелием. При выращивании таких «белых» мутантов в глубинных условиях ферментации культуральная жидкость сохраняла окраску исходной среды до конца опыта, тогда как исходные штаммы и все активные мутанты окрашивали ферментационную среду в интенсивный темно-коричневый цвет, а при выращивании на агаризованной среде они характе-

ризовались коричневым субстратным мицелием. Активность «белых» мутантов на среде с кукурузным экстрактом колебалась за редким исключением от 0 до 10 γ/мл.

Кроме «белых» неактивных мутантов среди выделенных нами мутантов встречались также неактивные мутанты с иными культурально-морфологическими свойствами, в частности мутанты с темно-коричневым субстратным и сероватым воздушным мицелием и мозаичные мутанты с темным субстратным мицелием. Многие из них окрашивали культуральную жидкость в темно-бурый, почти черный цвет. Активность этих мутантов (условно назовем их «черными») колебалась от 1 до 50 γ/мл.

Таблица 2

Рост неактивных вариантов Act. rimosus и образование ими антибиотика на среде с кукурузным экстрактом и на синтетической среде при посеве спорами

Наименование штаммов	Кукурузная среда		Синтетическая среда	
	вес мицелия, мг %	активн. γ/мл	вес мицелия, мг %	активн. γ/мл
Исходн.	1041	3046	930	1900
Т-1 (белый)	1095	0,55	1042	0,5
Т-2 »	1202	0,30	887	0,28
Т-5 »	435	0,20	285	0,20
Т-11 »	1160	0,41	852	0,55
Т-12 »	1366	0,90	1020	0,54
Т-16 »	1012	0,80	940	0,70
Т-25 »	438	0,10	352	0,10
Т-62 »	1036	0,85	730	0,50
Исходн.	653	2255	—	—
Т-891 (белый)	1088	0,50	760	0,58
Т-956 »	932	0,29	886	0,22
Т-999 »	1043	0,50	787	0,48
Т-572 (черный)	872	20,00	752	0,87

Из всех мутантов для работы было выбрано 12 мутантов, из которых 11 принадлежали к группе «белых» и 1 к группе «черных».

В качестве посевной среды для всех штаммов использовалась среда с кукурузным экстрактом (см. выше). Ферментация проводилась на этой же среде и на синтетической среде следующего состава: крахмал 4%; глюкоза 0,2%; $(NH_4)_2SO_4$ 0,15%; NH_3 0,1%; янтарная кислота 0,46%; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,04%; K_2HPO_4 0,03%; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,001%; $ZnSO_4$ 0,001% и $MnCl_2$ 0,0008% ([8]).

Среды разливались в колбы емкостью 750 мл по 100—125 мл в каждую. Посев производился двухсуточным вегетативным мицелием в количестве 4% или спорами. Рост посевного мицелия и ферментация осуществлялись на круговой качалке, делающей 200—220 об./мин. при температуре 28—30°. Продолжительность ферментации была 120 час. Окситетрациклин определялся как биологически с тест-культурой Bac. subtilis, так и колориметрически.

В табл. 2 и 3 приводятся средние данные, полученные из трех и более опытов

Первоначально изучался рост неактивных мутантов и образование ими антибиотика на указанных средах. Как видно из табл. 2, из 12 испытанных мутантов десять, так же как и исходные штаммы, накапливали значительную мицелиальную массу на обеих средах. Два мутанта, Т-5 и Т-25, росли гораздо хуже. Способность к образованию антибиотика была практически утеряна всеми этими мутантами. Только черный мутант (Т-572) проявил антибиотическую активность на среде с кукурузным экстрактом до 20 γ/мл.

Для того чтобы изучить совместное участие неактивных мутантов в синтезе окситетрациклина, было проведено попарное выращивание испытанных мутантов.

Как видно из табл. 3, при совместном выращивании наряду с хорошим ростом всех мутантов в ряде случаев наблюдалось накапливание значительного количества антибиотика. Антибиотическая активность появлялась при совместном выращивании «черного» мутанта (Т-572) со всеми испытанными «белыми» мутантами и колебалась на среде с кукурузным экстрактом от 600 до 1100 γ/мл и на синтетической среде от 500 до 790 γ/мл. В связи с тем что используемые мутанты получены у штаммов-продуцентов окситетрациклина, можно предположить, что образуемый при совместном посеве двух мутантов антибиотик является окситетрациклином. Совместное выращива-

Таблица 3

Совместное культивирование двух неактивных вариантов Act. rimosus на кукурузной и синтетической средах

№№ комбинаций	Комбинации	Кукурузная среда			Синтетическая среда		
		вес мицелия, мг %	активн., γ/мл		вес мицелия, мг %	активн., γ/мл	
			биологич.	химич.		биологич	химич.
1	Т-1 + Т-572	1075	1030	1050	890	790	760
2	Т-2 + Т-572	1033	790	880	898	600	720
3	Т-11 + Т-572	1002	830	930	897	490	600
4	Т-12 + Т-572	1083	1000	1160	874	780	745
5	Т-16 + Т-572	990	600	650	854	600	715
6	Т-956 + Т-572	1088	720	760	798	670	640
7	Т-999 + Т-572	930	760	900	870	600	620
8	Т-2 + Т-956	864	5,0	—	—	—	—
9	Т-2 + Т-999	956	4,0	—	—	—	—
10	Т-12 + Т-956	924	1,0	—	—	—	—
11	Т-12 + Т-999	926	3,0	—	—	—	—
12	Т-16 + Т-956	656	4,0	—	—	—	—
13	Т-16 + Т-999	905	4,0	—	—	—	—

ние двух «белых» мутантов ни в одном случае не привело к образованию антибиотика.

Рассев смешанной культуры из колб на чашки Петри показал, что в процессе ферментации при совместном культивировании участвовали только исходные мутанты. Вторичная проверка их на активность в чистой культуре положительных результатов не дала: во всех случаях образование антибиотика отсутствовало.

Таким образом, нами получены неактивные мутанты продуцентов окситетрациклина, которые при совместном выращивании синтезируют антибиотик, вероятно окситетрациклин.

Поступило
11 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Р. Вагнер, Г. Митчел, Генетика и обмен веществ, М., 1958. [2] С. З. Миндлин, С. И. Алиханян, ДАН, **111**, № 4 (1956). [3] D. Bonner, Arch. Biochem., **13**, № 1 (1947). [4] G. Sermonti, J. Gen. Microbiol., **15**, 3 (1956). [5] G. Morpurgo, Convegno di Genetica, Suppl. a La Ricera Scientifica, 1958. [6] Шэнь Шань-цзюнь, Шань Вэй-цзэн, Микробиология, **26**, 4 (1957). [7] С. З. Миндлин, С. И. Алиханян, Антибиотики, **3**, № 2 (1958). [8] В. Н. Шапошников, З. М. Зайцева, Н. В. Орлова, ДАН, **121**, 2 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

БИОФИЗИКА

С. В. КОНЕВ и М. А. КАТИБНИКОВ

ПОЛЯРИЗАЦИЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КЕРАТИНА ШЕРСТИ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 29 VII 1960)

Работами Ю. А. Владимирова, Ф. Ф. Литвина ([1]), Ю. А. Владимирова и С. В. Конева ([2-4]) была показана возможность процесса резонансного переноса энергии между различными ароматическими аминокислотами в молекулах белка. Тил и Вебер ([5]) получили данные в пользу существования подобного переноса энергии между остатками тирозина в белках, лишенных триптофана. Однако вопрос о возможности миграции энергии между самими остатками триптофана остается до сих пор открытым.

В связи с этим представляло интерес выяснить возможность межтриптофановой миграции энергии в белковой макромолекуле. Белок шерсти кератин представляет собой весьма удобный модельный объект для этой цели во-первых, из-за его способности к люминесценции ([6]) и, во-вторых, из-за возможности легко изменять внутреннюю конфигурацию его полипептидных цепей (α- и β-конфигурации) при растяжении шерсти на водяном пару ([7]). Это обстоятельство дает реальные экспериментальные подходы к выяснению роли структуры белка в процессах внутримолекулярной энергетики.

Изучение миграции энергии в кератине проводилось с помощью поляризационных измерений. Поляризационные спектры люминесценции, измеряемые в области 320—380 мμ (по спектру поглощения), изучались фотоэлектрическим методом на установке, состоящей из ртутно-кварцевой лампы СВД-120А с кварцевым конденсором, спектрофотометра СФ-4 с газовым хлор-бромным светофильтром, фотоумножителя ФЭУ-18 с усилителем и специально сконструированной нами поляризационной приставки, описанной ранее. Для проверки поляризационной установки предварительно было проведено определение степени поляризации P по известной формуле $P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}$ родамина 6ж в водном и водно-глицериновом растворах (80% глицерина), а также гидрохинона в 90% глицерине при —100° С и комнатной температуре. Полученные значения степени поляризации приведены в табл. 1 и согласуются с литературными.

Поскольку ответственными за люминесценцию шерсти являются остатки ароматической аминокислоты триптофана, представлялось необходимым определить прежде всего степень поляризации люминесценции молекул триптофана в свободном состоянии. В табл. 1 приведены результаты этих измерений для водных и водно-глицериновых растворов триптофана и ацетилтриптофана при комнатной и низкой ($t = -100°$) температурах. Значения степени поляризации для триптофана $P = 27\%$ и ацетилтриптофана $P = 25\%$ в вязком водно-глицериновом растворе, по-видимому, являются предельными. Подобные же высокие значения степени поляризации, казалось, следовало бы ожидать и для триптофана, жестко фиксированного в структуре волоса, обладающего высокими значениями внутренней вязкости.

Таблица 1

Степень поляризации люминесценции препаратов

Препарат	λ возбуждающего света, мμ	Степень поляризации, %		
		$t = 20°$	$t = -100°$	$t = -185°$
Родамин 6ж в водном растворе	546	4	—	—
Родамин 6ж в 80% глицерине	546	8	33—34	—
Гидрохинон в 90% глицерине	254	10	23	—
Триптофан в нейтральном водно-буферном растворе	265	5	—	—
Триптофан в 80% глицерине	265	12	25	—
Ацетилтриптофан в нейтральном водно-буферном растворе	265	4	—	—
Ацетилтриптофан в 80% глицерине	265	13	25	—
Ось пера курицы леггорн	265	7	—	—
Шерсть теленка холмогорской породы	265	6	—	5
Шерсть овцы ромни-марш, ориентированная вдоль направления вектора возбуждающего света (∥)	265	6	—	5
Та же шерсть, ориентированная перпендикулярно (⊥)	265	6	—	6
Шерсть овцы породы советский меринос, ориентированная ∥	265	2	—	2
Натянутая в 2 раза шерсть овцы породы ромни-марш, ориентированная ⊥	265	6	—	5
Та же шерсть, ориентированная ∥	265	22	—	11
Вытянутая в 2 раза шерсть овцы породы советский меринос, ориентированная ⊥	265	2	—	2
Та же шерсть, ориентированная ∥	265	22	—	12
Та же шерсть сразу после снятия натягивающего усилия, ориентированная ∥	265	18	—	—
Та же шерсть в дезориентированном состоянии	265	4	—	—
Спонтанная поляризация вытянутой шерсти, ориентированной ∥	265	+7	—	—
Та же шерсть, ориентированная ⊥	265	—7	—	—
Спонтанная поляризация невытянутой шерсти ориентированной ∥	265	0	—	—
Та же шерсть, ориентированная ⊥	265	0	—	—

Однако люминесценция триптофана в шерсти сильно деполяризована: степень поляризации ее равна 5—7% для шерсти породы ромни-марш, 2% для шерсти породы советский меринос, 6% для шерсти теленка холмогорской породы, 7% для оси пера курицы породы леггорн. Поляризационные спектры люминесценции шерсти в области 240—280 мμ приведены на рис. 1. При замораживании шерсти до температуры жидкого воздуха с последующим повышением температуры степень поляризации остается неизменной (5% — для породы ромни-марш).

Резкое уменьшение степени поляризации люминесценции триптофана, включенного в структуру молекулы кератина шерсти, не может происходить вследствие вращательных движений осциллятора, так как чрезвычайно высокая внутренняя вязкость шерсти и глубокое замораживание полностью исключают эту возможность. Маловероятно также и изменение симметрии электронного облака триптофана при включении его в полипептидную цепь белка, учитывая отсутствие значительных различий в спектрах поглощения и люминесценции свободного и включенного в состав белка триптофана. Против последней возможности прямо говорят также и опыты с вытягиванием шерсти на паре, когда появляется поляризованная люминесценция триптофана шерсти. Следовательно, симметрия осцилляторов триптофана, включенных в состав полипептидной цепи, позволяет давать им высокополяризованную люминесценцию. Все эти обстоятельства заставляют считать наиболее вероятным миграционный механизм деполяризации люминесценции триптофана в макромолекуле структурного белка кератина.

Для выяснения роли структуры белковой макромолекулы в процессах миграционного обмена энергии между остатками триптофана производилось превращение α-конфигурации полипептидной цепи в более «рыхлую» β-конфигурацию путем растяжения волоса на водяном паре.

Растянутая на паре в два раза шерсть, ориентированная перпендикулярно электрическому вектору возбуждающего света, продолжает давать сильно деполяризованную люминесценцию. Однако люминесценция той же шерсти, ориентированной параллельно электрическому вектору возбуждающего света, становится четко поляризованной. Этот эффект сохраняется и

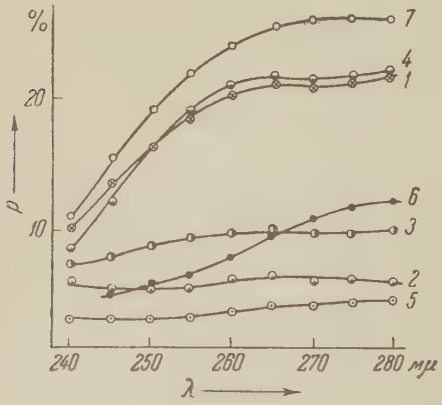


Рис. 1

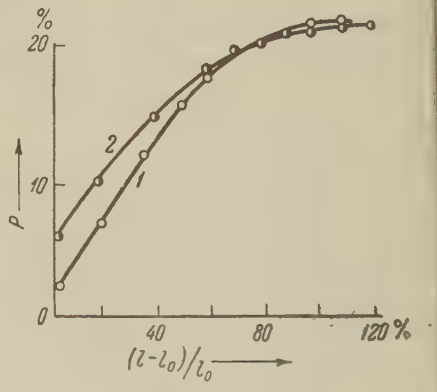


Рис. 2

Рис. 1. Поляризационные спектры люминесценции. *1*—шерсть овцы породы ромни-марш, вытянутая на паре в два раза и ориентированная параллельно электрическому вектору возбуждающего света; *2* — та же шерсть, ориентированная перпендикулярно электрическому вектору возбуждающего света; *3* — та же шерсть, ориентированная параллельно направлению вектора возбуждающего света через сутки после снятия растягивающего усилия; *4* — та же шерсть, что и *3*, после повторного растяжения в два раза; *5* — триптофан $d - l$ в воде; *6* — триптофанглице $d - l$ в 80% рине при комнатной температуре; *7* — триптофан $d - l$ в 80% глицерине при —100°

Рис. 2. Степень поляризации люминесценции P шерсти овец пород ромни-марш (*1*) и советский меринос (*2*), ориентированных параллельно направлению поляризации возбуждающего света, в зависимости от степени растяжения волоса

у шерсти, находящейся в растворе глицерина различной концентрации. Это исключает возможность привлечения поляризующего влияния граничных условий для объяснения возникновения описываемого эффекта.

На рис. 1 приведены поляризационные спектры люминесценции шерсти в состоянии натяжения. Из приведенных спектров видно, что степень поляризации люминесценции довольно высока ($P = 21$—23%) и падает при возбуждении в коротковолновой области спектра. Появление поляризованной люминесценции вряд ли может быть обусловлено вторичной поляризацией света люминесценции при прохождении его через структуру вытянутой шерсти. Если бы это было так, то естественный свет с длиной волны, соответствующей максимуму люминесценции (340 мμ), проходя через слой шерсти, используемой в качестве поляризатора, менял бы степень своей поляризации при вращении шерсти в том случае, когда анализатор поворачивается только на 90°. Однако в опыте поляризованность возбуждающего света как для 340 мμ, так и для видимого света (546 мμ) практически не менялась, составляя соответственно (для слоя данной толщины) 11 и 9%. Некоторая поляризованность проходящего через шерсть света может быть, вероятно, отнесена за счет эффекта тривиального светорассеяния.

Низкая степень поляризации люминесценции шерсти как в основном, так и в вытянутом состоянии, при комнатной температуре и при температуре жидкого воздуха свидетельствует о наличии миграции энергии между

остатками триптофана. При этом остатки триптофана должны быть ориентированы хаотически в разных направлениях, так как если бы осцилляторы молекул триптофана совпадали между собой по направлению, то миграция энергии не могла бы вызвать деполяризацию люминесценции.

Вместе с тем высокая степень поляризации, наблюдаемая в единственном случае при возбуждении люминесценции светом, поляризованным вдоль направления натяжения, указывает на то, что вдоль шерсти есть участки полипептидной цепи, в которых преобладает ориентированное расположение осцилляторов и отсутствует миграция энергии на осцилляторы, расположенные неориентированно.

Таким образом, следует, по-видимому, предполагать пространственное разделение существующих в вытянутом волосе зон: ориентированного, псевдокристаллического, и дезориентированного, хаотического расположения остатков триптофана.

То, что в вытянутой шерсти действительно существуют участки преимущественной ориентации триптофана, прямо доказывается наличием поляризованной люминесценции, возбуждаемой естественным светом (степень спонтанной поляризации составляет 7%). Однако относительное число ориентированных молекул, исключенных из общего энергетического баланса миграции энергии, должно быть очень незначительным.

Если принять строгую ориентацию части молекул триптофана, которые в этом случае дали бы 100-процентную поляризацию, то наблюдаемая нами 20-процентная поляризация могла бы быть при отношении числа ориентированных молекул к неориентированным, равном 1 : 4.

Исходя из этого, следовало бы ожидать, что интенсивность люминесценции, возбуждаемой светом, поляризованным перпендикулярно направлению ориентации осцилляторов триптофана, должна быть примерно на 20% меньше, чем при параллельном возбуждении. Экспериментально было получено уменьшение интенсивности люминесценции на 21%. Кроме того, шерсть, имеющая после снятия натяжения $P = 18\%$, должна дать в состоянии полной дезориентации $P = 4\%$, что также подтвердилось в опыте.

Таким образом, структурные перестройки шерсти при переходе от α- к β-конфигурации полипептидной цепи приводят, по-видимому, к появлению ориентированных, псевдокристаллических участков расположения ароматических аминокислот. При этом ориентация молекул при удлинении волоса происходит постепенно (рис. 2), а не однократным скачком.

Через некоторое время после снятия натягивающего усилия (сутки) длина волоса частично возвращается к исходному состоянию. В этом состоянии люминесценция становится вновь деполяризованной. При многократных повторениях растяжения с последующим естественным постепенным сокращением длины во всех случаях растянутому состоянию соответствовали высокие значения поляризации при колебании вектора возбуждающего света вдоль оси волоса.

Это хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного анализа ([8]), согласно которым переход из α- в β-конфигурацию полипептидной цепи кератина обратим.

Поступило
15 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ю. А. Владимиров, Ф. Ф. Литвин, Биофизика, **5**, в. 2, 127 (1960). [2] Ю. А. Владимиров, С. В. Конев, Биофизика, **4**, в. 5, 533 (1959). [3] С. В. Конев, Изв. АН СССР, сер. физ., **23**, 89 (1959). [4] Ю. А. Владимиров, Изв. АН СССР, сер. физ., **23**, 86 (1959). [5] F. W. Teall, G. Weber, Biochem. J., **72**, 151 (1959). [6] С. В. Конев, Бюлл. научно-технич. информ. ВИЖ, № 2, 55 (1958). [7] Белки, под ред. Г. Нейрата и К. Бейли, **3**, ч. 2, М., 1959, стр. 339. [8] W. T. Astbury, Proc. Roy. Soc. London, B**134**, 303 (1947).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

БИОФИЗИКА

Д. А. ФРАНК-КАМЕНЕЦКИЙ

ПЛАЗМЕННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ И БИОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ РАДИОВОЛН

(Представлено академиком А. П. Александровым 21 VII 1960)

Изучение ряда биофизических процессов приводит к мысли, что одной из существенных характеристик живого вещества является некоторая определенная степень упорядоченности микроструктуры. Анализ ряда экспериментальных данных ([1]) говорит в пользу того, что вода в организме при температурах выше 0° является частично структурированной, т. е. в расположении ее молекул проявляется в некоторой степени дальний порядок. В теории процессов миграции энергии при взаимодействии живого вещества со светом ([2]): фотосинтеза ([3]), зрения ([4]) — все бóльшее распространение приобретают представления о коллективных уровнях возбуждения полупроводникового типа. Явления, аналогичные антиферромагнетизму ([5]), также свидетельствуют о наличии в известной степени дальнего порядка. Давно признано ([6]), что в накоплении и миграции квантованной энергии в организме важную роль играют возбужденные электронные состояния. Но если первоначально их понимали как возбужденные уровни индивидуальных молекул, то дальнейшие исследования явно свидетельствуют в пользу коллективных уровней. Подобные коллективные уровни возникают при наличии периодического или квазипериодического внутреннего поля, т. е. дальнего порядка.

Вопрос о дальнем порядке в живом веществе представляет глубокий принципиальный интерес. Изучение организмов начиналось с морфологии, основанной на том, что крупномасштабная структура организма обнаруживает своеобразную упорядоченность и симметрию, глубоко, впрочем, отличную от кристаллической симметрии неорганического мира. Не следует ли ожидать и в малых масштабах специфической упорядоченности живого вещества? Если такая упорядоченность существует, то она должна проявляться прежде всего в квазипериодичности внутреннего поля, которая может привести к появлению коллективных уровней электронного возбуждения и зон проводимости. Известно, что зонная структура энергетических уровней в полупроводниках сохраняется и при очень сильных нарушениях периодичности (например, за счет примесей). Та степень дальнего порядка, которая специфична для живого вещества, не должна иметь характера строгой периодичности, которую можно было бы установить методами структурного анализа. Но аналогия с полупроводниками позволяет надеяться, что даже слабая квазипериодичность может проявиться в возникновении зон проводимости. Таким образом, задача обнаружения и изучения полупроводниковых свойств живого вещества приобретает значение для понимания особенностей его структуры.

Постулируемая нами упорядоченность специфична именно для живого вещества и должна исчезать после смерти. В литературе приводится ряд данных о полупроводниковых свойствах мертвых белков ([7]) и структурированности воды в их растворах ([8]). Эта более грубая структура, не связанная непосредственно с явлением жизни, может, конечно, сохраняться и

играть определенную роль и в организме. Но еще важнее было бы найти экспериментально упорядоченность, исчезающую после смерти. Одно указание такого рода удалось найти в литературе: согласно ([9]), диамагнитная восприимчивость увеличивается после смерти живой клетки. Однако магнитные явления — весьма частное свойство, присущее отнюдь не всем упорядоченным структурам. Гораздо более общим проявлением упорядоченности представляются коллективные уровни возбуждения и энергетические зоны полупроводникового типа.

Существование подобных зон важно еще и потому, что от них можно ожидать новых биологических эффектов. При низких температурах носители заряда (электроны или дырки) в зонах проводимости лишь очень слабо взаимодействуют с тепловыми колебаниями (фононами) и могут длительное время не приходить с ними в термодинамическое равновесие. В таких условиях носители заряда могут набирать от электрических полей нетепловую энергию.

Для создания свободных носителей заряда в зоне проводимости и сообщения им избыточной энергии удобно воспользоваться действием высокочастотных электромагнитных полей. На этом основана возможность наблюдения циклотронного резонанса в полупроводниках ([10]) при низких температурах. Но интересующие нас явления не связаны обязательно именно с циклотронным резонансом. Всякое поглощение энергии высокочастотного поля свободными носителями заряда при достаточно низкой температуре должно сообщать им нетепловые энергии; при этом должны иметь место все явления диссипации без столкновений и резонансного поглощения, характерные для электронной плазмы газового разряда ([11]). Циклотронный резонанс является только простейшим примером таких плазменных явлений в полупроводниках и других системах, обладающих зонами проводимости.

При низкой температуре, необходимой для ослабления связи с фононами, резко уменьшается исходная концентрация носителей в зоне проводимости. Но для повышения этой концентрации можно воспользоваться действием того же высокочастотного поля. Если носитель заряда набирает от переменного поля больше энергии, чем требуется для ионизации донора, то в зону проводимости будут выбиваться лавинообразно новые носители. Такое явление наблюдалось экспериментально ([12]) при изучении циклотронного резонанса в полупроводниках. В биологических объектах появляются гораздо более широкие возможности его изучения, поскольку этот процесс подобен внутреннему фотоэффекту и должен давать следствия, аналогичные действию ионизующих излучений: летальное и мутагенное действие. По этой причине, а также и потому, что интересующая нас квазипериодическая структура может разрушаться при гибели организма, желательно работать не с выделенными биополимерами, но с живыми организмами.

Предлагается следующая постановка опыта. Культура бактерий замораживается, охлаждается до низкой температуры и подвергается действию высокочастотных электромагнитных колебаний. Подбор скорости оттаивания и вида бактерий обеспечивает устойчивый и достаточно высокий процент размораживания без гибели. Ищется летальное или мутагенное действие электромагнитных колебаний в зависимости от их частоты и температуры субстрата.

Нахождение резонанса по поглощению энергии затруднительно в столь сложной системе, где возможно множество побочных эффектов. Поэтому предлагается определять наличие резонанса по биологическому эффекту — максимуму летального или мутагенного действия.

Дополнительные возможности открывает применение статического магнитного поля, в котором могут наблюдаться различные типы плазменных резонансов. Однако для этого необходимо, чтобы циклотронный радиус был меньше размеров области упорядоченности, что для биологических объектов является весьма жестким требованием. Легче всего наблюдать

нерезонансное поглощение и не зависящий от магнитного поля резонанс на плазменной частоте.

Замораживание, естественно, меняет структуру воды — происходит ее кристаллизация. Но зоны проводимости, которые мы ищем, обязаны своим происхождением отнюдь не кристаллической структуре льда, а предполагаемой квазипериодичности, специфичной для живого вещества. Эта квазипериодичность должна быть независимой от грубой «неорганической» структуры воды и сохраняться при замораживании, если оно не приводит к гибели.

Летальное действие у. к. в. ([13]) и с. в. ч. ([14]) изучалось неоднократно и оказывалось имеющим термическую природу. Однако опыты до сих пор проводились при комнатной температуре, так что уже небольшое поглощение энергии могло привести к локальному разогреву до температуры свертывания белка (55°). Наблюденный В. Л. Троицким ([15]) максимум летального действия при длине волны около 6,5 м едва ли можно объяснить термически.

Эксперименты с замороженными культурами позволят сразу исключать термическое действие, поскольку исходная температура здесь гораздо ниже температуры свертывания белка.

Если изложенные представления правильны, то биологическое действие радиоволн должно сильнее всего проявляться в двух предельных температурных областях: вблизи температуры свертывания белка, где оно имеет тривиальную термическую природу и при самых низких температурах, где проявляются нетермические плазменные явления. В области промежуточных температур действие должно быть минимальным.

Выражаю благодарность Э. М. Трухану за ценные замечания.

Поступило
24 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. Л. Привалов, Биофизика, **3**, № 6, 738 (1958). [2] А. Н. Теренин, УФН, 43, № 3, 347 (1951). [3] А. Н. Теренин, А. А. Красновский, УФН, **37**, 65 (1949). [4] М. С. Смирнов, М. М. Бонгард, Биофизика, **4**, № 2, 181 (1959). [5] Л. А. Блюменфельд, Биофизика, **4**, № 5, 515 (1959). [6] С. Рид, Возбужденные электронные состояния в химии и биологии, ИЛ, 1960. [7] M. H. Cardew, D. D. Eley, Farad. Soc. Disc., **27**, 115 (1959). [8] B. Jacobson, Nature, **172**, 666 (1953). [9] E. Bauer, A. Raskin, Nature, **138**, № 3497, 801 (1936). [10] Б. Лэкс, УФН, **70**, № 1 (1960). [11] Д. А. Франк-Каменецкий, Журн. эксп. и теор. физ., **39**, № 9 (1960). [12] J. Dresselhaus, A. F. Kip, C. Rittel, Phys. Rev., **92**, № 3, 827 (1953). [13] Биологическое действие УВЧ, Сборн. под ред. Г. Л. Френкеля, М., 1937. [14] А. С. Пресман, Усп. совр. биол., **41**, № 1, 40 (1956). [15] В. Л. Троицкий, А. С. Репин, П. Ф. Милявская, Журн. микробиол., эпидемиол. и иммунол., **19**, № 6 (1937).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

БИОХИМИЯ

В. И. АГОЛ и Н. А. ГРАЕВСКАЯ

К МЕХАНИЗМУ ДЕЙСТВИЯ АНТИСЫВОРОТКИ НА ОБМЕН В ОПУХОЛЕВЫХ КЛЕТКАХ

(Представлено академиком В. А. Энгельгардтом 8 VII 1960)

Антисыворотка против опухолевых клеток вызывает в этих клетках езкие нарушения обмена веществ: прекращается эндогенное дыхание, теяется способность к гликолизу, нарушается ряд синтетических процессов т. д. ([1-3]). Теоретически мыслимы по крайней мере три механизма, котоые могли бы приводить к таким нарушениям. Во-первых, можно предпоагать, что в результате действия антител на клеточную поверхность наушается проникновение ряда субстратов из окружающей среды в цитолазму. Во-вторых, можно думать о наличии в антисыворотке антител определенным ферментам, принимающим участие в усвоении этих субстраов. И, наконец, в-третьих, можно себе представить, что антисыворотка ервично вызывает в клетке такие структурные изменения, которые вторично приводят к разрушению ферментов или коферментов в результате втолитических или других сходных реакций. В настоящем сообщении сдеана попытка подойти к решению вопроса о том, какой же из этих трех еханизмов имеет место при действии антисыворотки на клетки асцитной арциномы Эрлиха.

Для приготовления антисыворотки применялись цельные опухолевые летки. Клеточный осадок разводился в 5 раз 0,9% NaCl, и полученная сусензия использовалась в качестве антигена для иммунизации кроликов. ервый раз, а также на 4 и 7 дни животные получали по 5 мл антигена нутримышечно и по 1 мл — внутривенно; через 28 и 45 дней внутривенно водилось еще по 5 мл антигена. Обескровливание производилось через дней после последней иммунизации. Полученная антисыворотка хранилась в замороженном состоянии при —20°. Для опытов с гликолизом антиыворотка диализовалась в течение суток при 2—4° против трех смен кребсингер-бикарбонатного буферного раствора (КРБ)* pH 7,4.

Опыты ставились в аппарате Варбурга. Отмытая клеточная суспензия опытах с гликолизом один сосудик содержал обычно 5—15 · 10^6 клеток, опытах с дыханием 15—25 · 10^6 клеток), антисыворотка и буферный расвор (КРБ — при изучении гликолиза, КРФ — при изучении дыхания) омещались в главное пространство сосудика, а субстраты и кофакторы — боковую реторту. Общий объем в большинстве опытов составлял 3,0 мл. летки находились в контакте с антисывороткой при комнатной температуе в течение пропускания газовой смеси и других подготовительных проедур (обычно 15—20 мин.). Затем контакт продолжался при 37° в течение) или 15 мин. (в отдельных опытах до 30 мин.) — пока происходило уравовешивание температуры в сосудике. Затем добавлялись субстраты и офакторы. В опытах с анаэробным гликолизом в качестве газовой среды ужила смесь 95% N_2 и 5% CO_2; в опытах с аэробным гликолизом — месь 95% воздуха и 5% CO_2; в опытах с дыханием — воздух. Интенсивость гликолиза определялась при помощи определения молочной кислоты имическим путем ([4]) или (если позволяли условия) — манометрически.

* В работе используются следующие сокращения: КРБ — кребс-рингер-бикарбонатый буфер, КРФ — кребс-рингер-фосфатный буфер, ДПН — дифосфопиридиннуклеотид, ПН — трифосфопиридиннуклеотид, АТФ — аденозинтрифосфат, АМФ — аденозиннофосфат, АТФаза — аденозинтрифосфатаза, КоА — кофермент А, ТПФ — тиаминпирофосфат, ФАД — флавинадениндинуклеотид.

Скорость дыхания определялась при помощи прямого манометрического метода.

Приводимые на рис. 1 данные показывают, что, в соответствии с литературными данными, полученная нами антисыворотка тормозит анаэробный гликолиз в клетках асцитной карциномы. В использованной системе практически полное угнетение образования молочной кислоты происходило обычно при добавлении 0,1—0,3 мл антисыворотки.

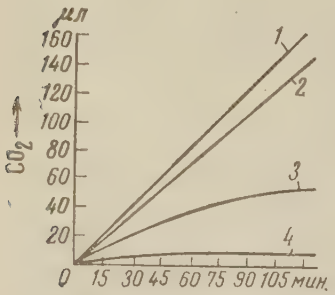


Рис. 1. Действие антисыворотки на анаэробный гликолиз в клетках асцитной карциномы. *1* — без добавок; *2* — 0,5 мл нормальной кроличьей сыворотки; *3* — 0,1 мл антисыворотки; *4* — 0,3 мл антисыворотки

Предварительные опыты, посвященные выяснению механизма действия антисыворотки на гликолиз*, показали малую вероятность угнетения проникновения глюкозы в клетку или прямого торможения гликолитических ферментов. В то же время были получены указания на то, что причиной угнетения гликолиза может являться недостаток коферментов. Поэтому в дальнейшем основное внимание было сконцентрировано на изучении именно этого механизма.

Учитывая, что в клетках, обработанных антисывороткой, увеличивается проницаемость по отношению к органическим соединениям фосфора ([5]), мы решили попытаться снять торможение гликолиза путем добавления коферментов (АТФ и ДПН) к инкубационной среде. Табл. 1 показывает, что добавление ДПН к клеткам, обработанным антисывороткой, либо не влияет на интенсивность анаэробного образования молочной кислоты, либо даже несколько его угнетает. Добавление АТФ сопровождается небольшим

Таблица 1

Угнетение гликолитической активности в клетках асцитной карциномы Эрлиха антисывороткой и восстановление этой активности в присутствии коферментов гликолиза

Конференция ДПН $3 \cdot 10^{-4}$ *M*; АТФ (если не указана другая концентрация), АФТ и аденина по $6 \cdot 10^{-4}$ *M*; во всех пробах содержится глюкоза ($8{,}3 \cdot 10^{-3}$ *M*)

№ оп.	Условия аэрации	Добавки	Образование лактата	
			в мг	в %
59	Анаэробиоз	Без добавок	742	100
		Антисыворотка	73	10
		Антисыворотка + ДПН	48	6
		Антисыворотка + ДПН + АТФ	612	82
		Антисыворотка + ДПН + АТФ ($1{,}2 \cdot 10^{-3}$ *M*)	768	103
78	Анаэробиоз	Без добавок	732	100
		Антисыворотка	3	0,4
		Антисыворотка + ДПН	2	0,3
		Антисыворотка + АТФ	56	8
		Антисыворотка + ДПН + АТФ	480	66
		Антисыворотка + ДПН + АМФ	9	1
		Антисыворотка + ДПН + аденин	9	1
79	Аэробиоз	Без добавок	396	100
		Антисыворотка	4	1
		Антисыворотка + ДПН	0	0
		Антисыворотка + АТФ	22	6
		Антисыворотка + ДПН + АТФ	384	97

* В этих опытах изучалось проникновение галактозы в клетки, обработанные антисывороткой, а также действие антисыворотки на гликолиз в гомогенатах опухолевых клеток.

ктивированием гликолиза. Однако в присутствии обоих коферментов про исходит резкое ускорение образования молочной кислоты, причем интенсивность гликолиза приближается к исходному уровню, а в части опытов —

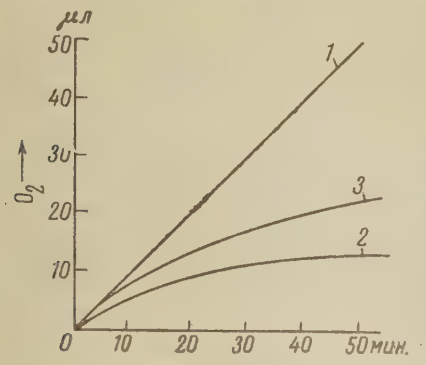


Рис. 2

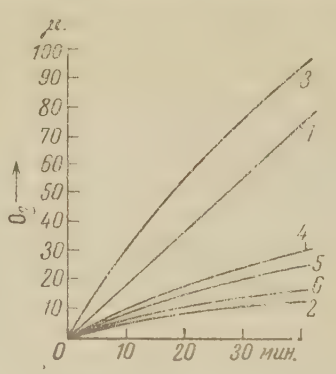


Рис. 3

Рис. 2. Влияние коферментов на эндогенное дыхание клеток, обработанных антисывороткой. *1* — без добавок; *2*— антисыворотка; *3* — антисыворотка + ДПН + АТФ. Концентрация коферментов см. в табл. 1

Рис. 3. Влияние различных субстратов на дыхание клеток, обработанных антисывороткой. *1* — без добавок; *2*— антисыворотка; *3* — антисыворотка + сукцинат; *4* — антисыворотка + α-кетоглутарат; *5*— антисыворотка + глутамат; *6* — антисыворотка + пируват. Концентрация всех субстратов $7 \cdot 10^{-3}$ *M*

полностью его достигает. Комбинация ДПН с аденином или с АМФ не приводит к восстановлению заторможенного гликолиза. Аэробный гликолиз также угнетается антисывороткой и восстанавливается в присутствии АТФ и ДПН.

Определенный интерес представляло изучение вопроса о том, происходит ли гликолиз в присутствии экзогенных коферментов за счет ферментов, сохраняющихся в клетках, или за счет ферментов, вышедших в инкубационную среду. Известно, что при некоторых условиях гликолитические ферменты могут выходить из практически интактных асцитных клеток ([6], [7]) и что антисыворотка вызывает выхождение из клеток значительных количеств каких-то неидентифицированных белков ([2], [3], [5]). Однако в надосадочной жидкости, полученной при центрифугировании смеси клеток и антисыворотки, предварительно инкубировавшейся при 37° в течение 30 мин., гликолиз практически не идет. Добавление АТФ и ДПН к этой надосадочной жидкости не сопровождается сколько-нибудь существенным ускорением образования молочной кислоты. Полученные данные свидетельствуют о том, что гликолиз, появляющийся при добавлении коферментов к клеткам, обработанным антисывороткой, осуществляется внутриклеточно либо целиком, либо частично.

Антисыворотка, по нашим наблюдениям, угнетает эндогенное дыхание раковых клеток, но в присутствии сукцината потребление кислорода не тормозится. Эти данные хорошо согласуются с результатами, полученными другими авторами ([1], [3]). Учитывая, что в клетках, обработанных антисывороткой, имеется нехватка коферментов, мы решили выяснить, не происходит ли восстановление эндогенного дыхания в таких клетках при добавлении АТФ и ДПН. Оказалось, что в присутствии этих коферментов потребление кислорода, действительно, ускоряется (рис. 2). Этот факт говорит о том, что истощение внутриклеточных запасов коферментов может являться одной из причин угнетения эндогенного дыхания. Кроме того, этот факт является дополнительным свидетельством того, что ДПН и АТФ обладают способностью проникать через поверхностную мембрану опухолевых клеток, обработанных антисывороткой.

Следует, однако, подчеркнуть, что стимулирующий эффект коферментов является относительно слабым как по абсолютной величине, так и, особенно, по длительности. Торможение распада ДПН никотинамидом сущест-

венно не сказывается на величине получаемого эффекта. Добавление других коферментов (КоА, ТПФ, ФАД) либо не оказывает никакого действия на эндогенное дыхание, либо приводит к относительно небольшому и кратковременному усилению потребления кислорода. Таким образом, угнетение эндогенного дыхания не может быть полностью объяснено недостатком коферментов (по крайней мере, недостатком исследованных коферментов).

Можно было думать, что одной из причин угнетения эндогенного дыхания является истощение субстратов. Поэтому было исследовано влияние различных субстратов на потребление кислорода клетками, обработанными антисывороткой. Данные, представленные на рис. 3, показывают, что хотя добавление α-кетоглутарата, глутамата или пирувата и приводит к некоторому активированию дыхания, однако эффект и в данном случае невелик и кратковременен. Не на много этот эффект увеличивается и в том случае, если одновременно с экзогенным субстратом (α-кетоглутаратом) добавляются и экзогенные коферменты (ДПН, АТФ, ТПФ, ФАД, КоА). Таким образом, если истощение субстратов и играет какую-то роль в угнетении эндогенного дыхания, то эта роль не является решающей.

Полученные данные, на наш взгляд, позволяют сделать довольно определенные выводы о механизме угнетения гликолиза в клетках асцитной карциномы, наступающего под влиянием антисыворотки. Это угнетение является, очевидно, непосредственным результатом отсутствия или нехватки коферментов, совершенно необходимых для сбраживания глюкозы. Причиной недостатка коферментов может являться либо замедление их синтеза, либо ускорение распада. Второе предположение нам кажется более вероятным. Как известно, антисыворотка вызывает резкие нарушения структуры асцитных клеток ([3], [6], [9]). Эти нарушения могут приводить к активированию ферментов, разрушающих коферменты (например, АТФаз), или к повреждению структурных преград, отделяющих коферменты от разрушающих их ферментов. Таким образом, полученные данные о механизме действия антисыворотки на гликолиз лучше всего согласуются с третьим из перечисленных в начале статьи механизмов.

Непосредственная причина угнетения антисывороткой окислительных процессов ясна значительно меньше. Основные нарушения происходят, по-видимому, на участке между дегидрированием субстратов, осуществляемым связанными с ДПН или ТПН дегидразами, и цитохромом с. Конечные звенья дыхательной цепи, судя по опытам с сукцинатом, при этом не повреждаются. Полученные данные пока не дают возможности ни точнее локализовать место повреждения, ни сделать заключение об их причине (прямое угнетение какого-либо фермента антителом-антиферментом, автолитическое разрушение ферментов и др.). Однако эти данные облегчают дальнейшее изучение механизмов действия антисыворотки, так как позволяют исключить из числа возможных объяснений некоторые из этих механизмов. Так, можно считать мало вероятным, что основной причиной остановки эндогенного дыхания является недостаток коферментов или субстратов, хотя оба эти фактора, безусловно, имеют какое-то значение.

Считаем долгом выразить благодарность Л. И. Романовой за техническую помощь в работе.

Институт по изучению полиомиелита
Академии медицинских наук СССР

Поступило
6 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] M. H. Flax, Cancer. Res., **16**, 774 (1956). [2] J. S. Colter et al., Cancer. Res., **17**, 272 (1957). [3] I. J. Bickis, J. H. Quastel, S. I. Vas, Cancer Res., **19**, 602 (1959). [4] S. B. Barker, W. H. Summerson, J. Biol. Chem., **138**, 535 (1941). [5] К. А. Ellem, Cancer. Res., **18**, 1179 (1958). [6] R. Wu, Cancer. Res., **19**, 1217 (1959). [7] Т. Б. Казакова, Биохимия, **23**, 621 (1958). [8] H. Green et al., J. Exptl. Med., **109**, 511 (1959). [9] B. Goldberg, H. Green, J. Exptl. Med., **109**, 505 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

БИОХИМИЯ

М. Ф. ВЯЛЫХ и член-корреспондент АН СССР С. Е. СЕВЕРИН

ЛАБИЛЬНЫЕ ФОСФОРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРДЕЧНОЙ МЫШЦЫ КРОЛИКОВ ПРИ СТЕНОЗЕ АОРТЫ

Фосфорные соединения играют большую роль в обмене мышцы. Однако состав и содержание этих веществ в нормальной мышце сердца изучены недостаточно. В исследованиях состава макроэргических фосфорных соединений мышцы сердца при различных функциональных и патологических состояниях основное внимание уделяется веществам адениловой системы и фосфокреатину. Целью данной работы было определение содержания фосфокреатина в мышце сердца кроликов с экспериментальным стенозом аорты. Просвет аорты сужали операционным путем по общепринятой методике ([4]). Диаметр аорты в наших опытах был уменьшен вдвое.

Содержание фосфокреатина в животных тканях, в том числе и в сердечной мышце, обычно определяют либо по фосфору, в фильтрате после магнезиального осаждения (метод Фиске — Суббароу), либо по креатинину (метод Алексеевой). В настоящей работе фосфокреатин был определен в

Таблица 1

Время после операции	№ опыта	$P_{лаб.\ A}$	$P_{лаб.Ф}$	$P_{лаб.Ф} - P_{лаб.A}$	$\frac{P_{лаб.A} \cdot 100}{P_{лаб.Ф} - P_{лаб.A}}$	$P_{неорг.}$, мг-%
		мг-%				
Не оперированы (норма)	4	5,0	7,0	2,0	250	23,5
	5	4,2	6,5	2,3	183	16,0
	6	5,2	7,5	2,3	226	18,0
	7	4,6	6,5	1,9	242	21,5
	8	5,1	7,2	2,1	243	27,6
	9	4,7	6,8	2,1	224	25,1
2 суток	1	0,4	5,0	4,6	8,7	19,0
	2	0,1	3,1	3,0	3,3	24,7
	3	0,3	4,3	4,0	7,6	13,3
	4	0,4	6,4	6,0	6,5	21,0
	20	2,6	5,0	2,4	108	21,0
14 суток	6	0,3	4,3	4,0	7,5	20,3
	7	0,6	6,4	5,8	10,3	21,6
	5	1,2	5,5	4,3	27,9	21,8
	17	3,1	6,0	2,9	107,0	21,0
	18	1,3	5,7	4,4	29,6	29,0
	19	1,5	6,2	4,7	31,9	23,6
30 суток	15	2,2	4,3	2,1	105	20,9
	16	3,7	4,8	1,0	190	18,6
	21	2,7	6,3	3,7	75	18,0
60 суток	8	3,4	8,3	4,9	69	19,0
	9	0,4	5,0	4,6	8,7	19,8
	10	4,7	9,0	4,3	109	16,8
1,5 года	13	0,8	5,0	4,2	19	32,0
	14	0,9	5,8	4,9	18	28,0
	23	0,3	4,2	3,9	7,7	26,7

миокарде левого желудочка сердца кролика обоими методами. Результаты определений содержания фосфокреатина в сердце нормального кролика (табл. 1) совпали с литературными данными ([2], [5]).

При сравнении результатов определения, полученных методом Фиске — Суббароу ([6]) ($Р_{лаб.Ф}$), с величинами, полученными методом Алексеевой ([1]) ($Р_{лаб.А}$), обращает на себя внимание закономерная разница между этими величинами. Как видно из табл. 1, содержание лабильного фосфора фосфокреатина составляет в миокарде сердца кролика в среднем 7,0 мг-% по методу Фиске — Суббароу и 4,8 мг-% по методу Алексеевой, т. е. в опытах с нормальными животными метод Фиске — Суббароу дает величины лабильного фосфора в 1,2—1,5 раза большие, чем метод Алексеевой. Разность $Р_{лаб.Ф}$—$Р_{лаб.А}$ у нормальных животных довольно постоянна и составляет в среднем 2,1 мг-%. Спустя 2 и 14 суток после операции наложения лигатуры на восходящую часть дуги аорты эта разность возрастает до 4 мг-% в среднем. Через 30 суток разность ($Р_{лаб.Ф}$—$Р_{лаб.А}$) практически такая же, как в норме, а в более поздние сроки после операции снова значительно увеличивается. Из табл. 1 видно, что содержание лабильного фосфора, определяемого в миокарде кролика по методу Фиске — Суббароу, практически не меняется после экспериментального сужения аорты, в то время как содержание креатинфосфата, определяемое по методу Алексеевой, резко падает в первые дни после операции, несколько увеличивается через 30 и 60 суток и снова падает через 1,5 года. Замеченное расхождение результатов определения лабильного фосфора по Фиске — Суббароу и Алексеевой не является следствием методической ошибки по следующим причинам:

1. Оба метода дали совпадающие результаты при анализе препаратов КФ; добавленное к ткани количество фосфокреатина определяется полностью и одинаково обоими методами:

	$Р_{лаб.А}$	$Р_{лаб.Ф}$
Препарат КФ	0,407	0,387
Добавка к ткани (сердце голубя)	0,412	0,389

2. Отношение $Р_{лаб.А}$ к разности $Р_{лаб.А}$—$Р_{лаб.Ф}$ закономерно меняется в разные сроки после сужения аорты.

3. Увеличение содержания лабильного фосфора при инкубации гомогенатов мышцы сердца in vitro в присутствии добавленного креатина в качестве акцептора фосфора оказывается одинаковым независимо от примененного метода определения. Так как найденное в миокарде расхождение величин лабильного фосфора, определявшегося по Фиске — Суббароу и Алексеевой, не является результатом методической ошибки, то, следовательно, по Фиске — Суббароу определяется какой-то другой лабильный фосфат, не осаждаемый магнезиальной смесью и устойчивый в щелочной среде. Изменения в содержании КФ и в соотношении между последним и неизвестным лабильным фосфорным соединением происходят на фоне некоторого изменения содержания компонентов адениловой системы и общего креатина ([3]). Однако установить зависимость между найденными колебаниями в содержании АТФ и общего креатина, с одной стороны, и количеством КФ, с другой, не удается.

Мы попытались выделить это неустойчивое вещество из мышцы сердца кролика. Для разделения безбелкового экстракта сердечной мышцы воспользовались методикой Волленбергера ([7]) с некоторыми изменениями. Волленбергеру удалось разделить компоненты адениловой системы, фосфокреатин и некоторые другие фосфорные соединения методом электрофореза на бумаге; некоторые фракции им не были идентифицированы. Разделение производят при pH 5,6; в этих условиях фосфорные соединения движутся к аноду. Тканевый экстракт мышцы сердца при проведении электрофореза на бумаге разделяется на 9 видимых в ультрафиолете фракций. Расположение фракций на бумажной полоске можно характеризовать по отношению

к пятну креатинина (где $R_{кр}$ – отношение расстояния, пройденного фракцией от линии старта, к расстоянию, пройденному креатинином):

№№ фракций	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$R_{кр}$	1	0,95	1,6	2,4	3,0	3,5	4,05	4,6	5,2	6,9

Фракции №№ 2, 4, 5, 9 и 7 (последняя после прогревания) поглощают в ультрафиолетовой части спектра. Фракции №№ 1, 3, 6, 8 флуоресцируют. Все фракции, кроме №№ 8 и 9, совпадают по своему положению на полоске и оптическим свойствам (поглощению или свечению в ультрафиолете) с фракциями, описанными Волленбергером. Двух фракций, полученных нами и помеченных №№ 8 и 9, на электрофореграмме Волленбергера не было. Фракция № 7 является фосфокреатином. Фракция № 8 содержит лабильный фосфор, отщепляющийся одновременно с фосфором фосфокреатина, но щелочным пикратом не проявляется, следовательно, не содержит заметных количеств фосфокреатина. Таким образом, рядом с фосфокреатином, несколько ближе к аноду, было обнаружено неизвестное фосфорорганическое соединение.

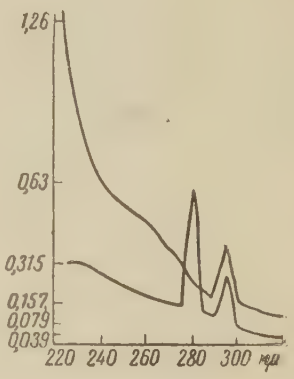


Рис. 1

В ультрафиолете фракция № 8 флуоресцирует желто-зеленым светом, причем флуоресценция заметно усиливается после прогревания электрофореграммы при 120° в течение нескольких минут. Эта фракция содержит 1) лабильный фосфор, открываемый при взаимодействии в течение 30 мин. с кислым раствором молибдата при комнатной температуре; 2) легкогидролизуемый фосфор, отщепляющийся при 7 мин. гидролизе в 1 N HCl при температуре 100°; 3) более прочно связанный фосфор, обнаруживаемый после сжигания пробы. Фракция содержит азот (определение проводилось по Кьельдалю) и дает положительную реакцию с нингидрином (красно-оранжевое окрашивание). Наличие сахара устанавливается пробами с орцином, дифениламином и анилинфталатом. Водный элюат этой фракции не имеет характерного спектра в ультрафиолете при pH 1; открываемый максимум поглощения при 230 мμ, как известно, дают многие низкомолекулярные соединения, в частности аминокислоты. Элюат из предварительно прогретой полоски дает два характерных максимума поглощения: при 285 и 295 мμ (рис. 1), что характерно для гетероциклических ароматических соединений, например для пиримидинов, ароматических аминокислот, хинонов. Анализ полученных электрофоретических фракций показал, что через 2 дня после оперативно вызванного экспериментального стеноза аорты меняется содержание веществ, установленных электрофоретически в составе мышцы сердца. Это относится особенно к фракциям №№ 7, 8 и 9. Так как фракция № 9 не содержит лабильного фосфора, она в настоящей работе не рассматривается. Определение лабильного фосфора во фракции фосфокреатина (№ 7) показало, что через 2 дня после операции эта фракция резко уменьшается: 18 мг-% лабильного фосфора в норме и 0,2 мг-% через 2 дня после операции В то же время содержание фракции, помеченной № 8, возрастает: в миокарде нормального сердца на нее приходится 8, а через 2 дня после операции 20 мг-% лабильного фосфора, причем параллельно этому значительно усиливается интенсивность поглощения в ультрафиолете. Через 14 дней после операции содержание фракции № 8 меньше, чем через 2 дня, но больше, чем в норме. Через 30 дней после операции содержание фракции № 8 уменьшается до нормальной величины.

Таким образом, между увеличением фракции № 8 и увеличением неизвестного фосфорного соединения (т. е. разности $P_{лаб.\ ф} - P_{лаб.\ а}$), установленного в мышце сердца при экспериментальном стенозе аорты существует

параллелизм во времени. Однако мы не можем сказать, идентичн[illegible] ция № 8 и неизвестный лабильный фосфат, определяемый вмес[illegible] креатином по методу Фиске – Суббароу. Возможно, что это ра[illegible] ства. Факт появления в значительных количествах веществ, не[illegible] ваемых или обнаруживаемых в очень небольших количества[illegible] свидетельствует о значительном изменении обмена гипертроф[illegible] сердца.

При внезапном одномоментном сужении аорты сердце повыш[illegible] тительную силу в несколько раз. Такое внезапное увеличение со[illegible] работы осуществляется, вероятно, за счет многих механизмов, [illegible] в сердце, но в обычных условиях не проявляющихся.

Институт фармакологии и химиотерапии
Академии медицинских наук СССР

Пост[illegible]
13 [illegible]

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. М. Алексеева, Биохимия, **21**, в. 2 (1956). [2] А. М. Алексе[illegible] Биохимия, **17**, в. 4 (1952). [3] М. Ф. Вялых, Ф. З. Меерсон, Вопр. мед. хим[illegible] в. 1 (1960). [4] Ф. З. Меерсон, Пат. и эксп. тер., **1**, № 6 (1957). [5] Н. А. Фе[illegible] ва, Вопр. мед. химии, **3**, в. 4 (1957). [6] C. H. Fiske, J. Subbarow, Scien[illegible] 401 (1927). [7] A. Wollenberger, Nature, **173**, 205 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

И. В. МОСОЛОВ и Л. В. МОСОЛОВА

К ВОПРОСУ О ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЙ РОЛИ ГИББЕРЕЛЛИНА В РАСТЕНИИ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 21 VII 1960)

Эксперименты зарубежных и отечественных исследователей, особенно за последние годы, показали, что гиббереллин может быть успешно применен на многих культурах в различных отраслях сельского хозяйства ([1-7]).

Однако физиологическая роль гиббереллина в настоящее время не совсем ясна. В задачу наших исследований входило выяснение действия гиббереллина на синтетическую деятельность корневой системы. С этой целью был поставлен вегетационный опыт с кукурузой в условиях водной культуры по методу Горки - Ленинские 1. Питательной средой являлась смесь Кнопа, в которой ранее роста одинарная смесь Кнопа была доведена до двойной. Для изучения действия гиббереллина на синтетическую деятельность корневой системы кукурузы был использован метод пасоки. В фазу 9-го листа растения были опрыснуты водным раствором гиббереллина по 20 мл на сосуд (концентрация 100 мг на 1 л. Опрыскивание производили 2 раза — 29 VI и 1 VII. Контрольные растения опрыскивались в те же сроки водой.

Пасоку для анализа брали два раза 2 VII (в фазу 9-го листа) и 20 VII (в фазу цветения). Оба раза пасока собиралась в течение 5 час. в утреннее время. Измеряли объем собранной пасоки, на основе чего определяли скорость подачи за единицу времени; затем производили определение в ней общего азота, фосфора и содержание свободных аминокислот методом хроматографии на бумаге. Идентификацию аминокислот производили с помощью маркеров, а также окраской изатином. Количественное определение аминокислот проводили на фотоэлектроколориметре ФЕК-М. Содержание свободных аминокислот вычисляли по калибровочным графикам, полученным для каждой аминокислоты ([8-10]). В результате проведенного учета собранной пасоки оказалось, что корневая система растений, опрыснутых раствором гиббереллина, интенсивнее выделяла пасоку, чем контрольные; это особенно наглядно при расчете количества выделенной пасоки на 1 г сухих корней. Так, за 5 час. выделилось пасоки (в миллилитрах):

Вариант	На 1 растение		На 1 г корней	
	2 VII	20 VII	2 VII	20 VII
Контроль	6,28	8,5	3,87	1,88
Растения, опрыснутые гиббереллином	7,71	11,0	4,87	2,45

Пасоки с различной скоростью подачи концентрацию азота и фосфора в миллиграммах на миллилитр сопоставляли с данными по общему их содержанию, в переводе на весь объем пасоки, выделенной одним растением за единицу времени, что должно более полно характеризовать деятельность корневой системы. Содержание общего азота в пасоке кукурузы оказалось следующим:

Вариант	N, мг/мл		N, мг за 5 час. на 1 растение	
	2 VII	20 VII	2 VII	20 VII
Контроль	0,553	0,441	3,472	3,748
Растения, опрыснутые гиббереллином	0,483	0,326	3,724	3,586

Концентрация азота в пасоке растений, обработанных раствором гиббереллина, была ниже контрольных, но общее количество азота за единицу

времени на одно растение почти выравнивается, что компенсируется большей подачей пасоки.

По числу аминокислот пасока растений, обработанных раствором гиббереллина, не отличалась от контрольных. Действие гиббереллина проявилось на количественном содержании аминокислот, что видно из табл. 1.

Под действием гиббереллина при обоих сроках наблюдалось небольшое снижение суммы аминокислот (11%); снижение суммы аминокислот при первом сроке в основном наблюдалось за счет простейших аминокислот (аланин и глютаминовая кислота). Наряду с этим следует отметить, что под действием гиббереллина снижалось, и особенно во втором сроке взятия пасоки, содержание незаменимых аминокислот (лизин, лейцин + изолейцин).

Таблица 1

Содержание свободных аминокислот в пасоке кукурузы
(в миллиграммах на 1 мл)

Аминокислоты	Фаза 9-го листа 2 VII		Фаза цветения 20 VII	
	контроль	гибберел.	контроль	гибберел.
Цистин + цистеин	—	—	Сл.	Сл.
Орнитин	0,0154	0,0275	0,0242	0,0121
Лизин + гистидин	0,0352	0,0253	0,0143	0,0055
Аргинин + аспарагин	0,0517	0,0517	0,0528	0,0198
Глютамин	0,0528	0,0693	0,1705	0,1265
Серин	0,1628	0,1441	0,4213	0,4147
Глицин	0,0297	0,0209	0,0044	0,0165
Глютаминовая кисл.	0,0077	0,0055	0,0066	0,0066
Треонин	0,0517	0,0495	0,0616	0,0495
Аланин	0,6292	0,5192	1,1187	1,0120
Тирозин	—	—	Сл.	Сл.
γ-Аминомасляная кисл.	0,0143	0,0154	0,0363	0,0253
Валин	0,0550	0,0550	0,0429	0,0517
Лейцин + изолейцин	0,0352	0,0330	0,0066	0,0044
Сумма аминокислот	1,1407 / 100*	1,0164 / 89,1	1,9602 / 100	1,7446 / 89,0

* Под чертой — сумма аминокислот в процентах.

Уменьшение суммы аминокислот в пасоке растений, обработанных раствором гиббереллина, вероятно, можно объяснить не снижением интенсивности образования аминокислот в корнях, а более ускоренной подачей пасоки в надземные органы. Так, в пересчете на объем пасоки, выделенной одним растением в единицу времени, получаются следующие данные (в миллиграммах за 5 час.):

Вариант	Фаза 9-го листа 2 VII	Фаза цветения 20 VII
Контроль	7,16	16,66
Растения, опрыснутые гиббереллином	7,83	19,19

Общее количество аминокислот, подаваемое пасокой за единицу времени, под действием гиббереллина увеличивается.

По содержанию общего фосфора пасока растений кукурузы, обработанных гиббереллином, не отличалась от контрольных (в миллиграммах на 1 мл; в скобках — в процентах к общему фосфору).

Вариант	Фаза 9-го листа 2 VII			Фаза цветения 20 VII			Количество общего фосфора за 5 час. на 1 растение	
	$P_{общ}$	$P_{мин}$	$P_{орг}$	$P_{общ}$	$P_{мин}$	$P_{орг}$	фаза 9-го листа	фаза цветения
Контроль	0,360	0,293 (81,3%)	0,067	0,320	0,212 (66,2%)	0,108	2,261	2,720
Растения, опрыснутые гиббереллином	0,370	0,279 (75,4%)	0,091	0,320	0,208 (65,0%)	0,112	2,853	3,520

Количество общего фосфора в милиграммах на 1 растение за 5 час. оказалось следующим: в фазе 9-го листа в контроле 2,261 и в опыте (гиббереллин) 2,853, в фазе цветения — в контроле 2,720, в опыте 3,520.

Наблюдалось небольшое отклонение по содержанию органического фосфора в сторону его увеличения по сравнению с контролем в первый срок (2 VII). К моменту цветения этого нарушения не наблюдалось. Общее количество фосфора, подаваемое за единицу времени пасокой, у растений, опрыснутых раствором гиббереллина, повышалось на 26—29%.

Под действием гиббереллина усиливались окислительно-восстановительные процессы, о чем мы судили по йодредуцирующей активности ткани растений и содержанию аскорбиновой кислоты (а. к).

Вариант	А. к., мг на 100 г сыр. листьев		0,01 *N* J, мл на 100 г сыр. листьев	
	2 VII	20 VII	2 VII	20 VII
Контроль	54,6	105,6	86,0	150,0
Растения, опрыснутые гиббереллином	63,1	129,4	89,5	178,0

Усиление окислительно-восстановительных процессов, по-видимому, способствовало ускоренному прохождению отдельных фаз роста.

Качественных различий по содержанию свободных аминокислот в листьях кукурузы, так же как и в пасоке, не наблюдалось по сравнению с контрольными. Идентифицировано 17 аминокислот, при этом не было резких различий и в содержании незаменимых аминокислот.

Небольшое снижение суммы свободных аминокислот в листьях под действием гиббереллина, по-видимому, можно объяснить более быстрым включением их в синтез белка. Содержание сахаров и азотистых веществ в листьях характеризуется следующими цифрами (в процентах):

Вариант	Сумма сахаров		Азотистые вещества					
			фаза 9-го листа			фаза цветения 20 VII		
	2 VII	20 VII	$N_{небелк}$	$N_{белк}$	$N_{общ}$	$N_{небелк}$	$N_{белк}$	$N_{общ}$
Контроль	2,86	2,90	0,98	2,74	3,72	0,91	3,19	4,10
Растения, опрыснутые гиббереллином	3,62	4,26	0,69	2,54	3,24	0,59	3,0	3,59

Под действием гиббереллина содержание сахаров в листьях кукурузы повышалось, а содержание белкового и небелкового азота, в том числе и аминокислотного, снижалось. Повышенное содержание суммы сахаров, наряду с уменьшением содержания белкового азота, может служить указанием на снижение траты углеводов на синтез белка. Таким образом, под действием гиббереллина образуется большая вегетативная масса у кукурузы, но с относительно меньшим процентным содержанием белковых веществ. Подобные факты сообщались и другими авторами ([3], [11]). Увеличение веса вегетативной массы кукурузы в основном проходило за счет веса стебля (сухой вес 10 растений в граммах):

Вариант	Фаза 9-го листа 2 VII		Фаза цветения 20 VII		Уборка 12 VIII	
	листья	стебли	листья	стебли	листья	стебли
Контроль	36,1	22,4	105,1	185,9	143,1	252,3
Растения, опрыснутые гиббереллином	37,6	25,9	107,5	235,0	166,5	405,6

Всесоюзный научно-исследовательский институт удобрений и агропочвоведения

Поступило 20 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] P. Brian, G. Elson, H. Hemming, M. Radley, J. Sci. Food and Agric., № 5, 12 (1954). [2] S. Wittwer, M. Bukovac, J. Farm. Chemicals, **121**, № 1 (1958). [3] S. Wittwer, M. Bukovac, J. Econ. bot., **12**, № 3 (1958). [4] B. Stowe, T. Jamaki, J. Plant Physiol., **8**, 181 (1957). [5] М. Х. Чайлахян, Бот. журн., № 7, 43 (1958). [6] Н. В. Мосолов, Л. В. Мосолова, Изв. АН СССР, сер. биол., № 4 (1957). [7] А. В. Хотянович, Н. А. Байдалина, ДАН, **128**, № 5 (1959). [8] А. Н. Белозерский, Н. П. Проскуряков, Практическое руководство по биохимии растений, 1951. [9] А. Н. Бояркин, Журн. физиол. раст., № 3, в. 4 (1956). [10] М. Н. Медведева, П. В. Кученов, Биохимия, **23**, в. 3 (1958). [11] D. Morgan, G. Mees, J. Agric. Sci., **50**, 1 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ЗООЛОГИЯ

А. В. ГУСЕВ

ЖИВОРОДЯЩИЙ МОНОГЕНЕТИЧЕСКИЙ СОСАЛЬЩИК ИЗ ПРЕСНЫХ ВОД АФРИКИ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 18 VII 1960)

В 1959 г. Д. М. Штейнберг передал нам фиксированные в спирте жабры пресноводного сома Clarias sp. (Claridae, Siluroidei). Сомы были добыты им в оз. Аваза (Южная Эфиопия), но не определены до вида. При просмотре на жабрах обнаружены два экземпляра представителей рода Macrogyrodactylus Malmberg, 1956 (сем. Gyrodactylidae), исследование которых показало, что это новый вид. Описанию последнего и посвящена настоящая статья.

Сведения о моногенетических сосальщиках пресноводных рыб Африки чрезвычайно скудны. В настоящее время известно всего около десятка представителей разных групп Monogenoidea, описанных с африканских водных животных. Однако, конечно, фауна моногенетических сосальщиков там должна быть очень богатой, если учесть богатство ихтиофауны и герпетофауны Африки. Поэтому описываемый ниже вид представляет значительный интерес в фаунистическом отношении.

Автор приносит свою благодарность доктору Г. Мальмбергу, Д. М. Штейнбергу и Б. Е. Быховскому за предоставление материалов и советы.

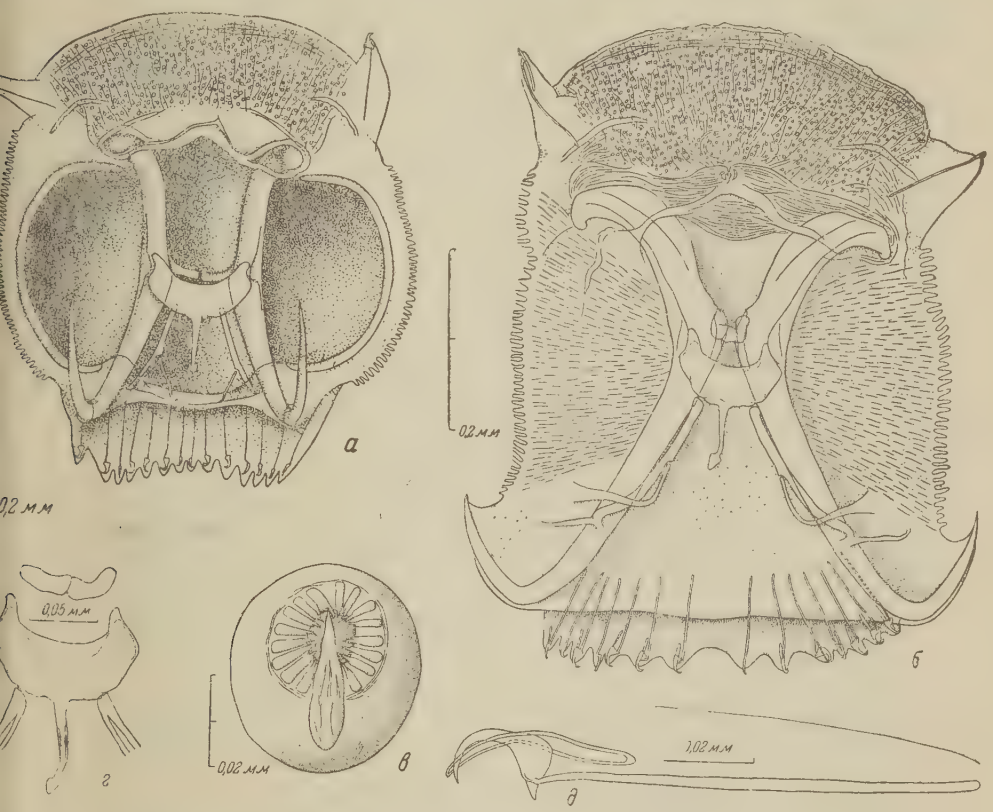
Macrogyrodactylus clarii A. Gussev sp. n.

Рис. 1

Крупные черви, длиной 1,8—2,0, шириной 0,35—0,44 мм. Имеется, как обычно, две головных лопасти с двумя пучками протоков головных желез. Последние расположены двумя парами групп впереди и с боков от глотки. Прикрепительный диск чашевидный, имеет размеры 0,63—0,69 × 0,43—0,48 мм. Отношение его длины к длине тела приблизительно 1 : 3. Вооружение диска состоит из 8 пар краевых крючьев, из которых одна пара расположена в передне-боковых выростах диска, остальные — по заднему краю спинного выроста диска, пары срединных крючьев, двух соединительных пластинок — основной (брюшной) и пластинки наружных отростков и дополнительных хитиноидных образований. Боковые края диска — от основания передних выростов до уровня основания острия срединных крючьев — имеют 40—45 небольших пальцевидных выростов. Краевые крючья с длинной рукояткой, треугольной формы основанием крючка и саблевидным тонким острием. Длина рукоятки около 0,096 мм, самого крючка около 0,020 мм. Крючок охвачен петлеобразной сухожильной связкой. Срединные крючья мощные, с загнутым концом внутреннего отростка; их общая длина 0,41—0,47, длина основной части 0,35—0,40, внутреннего отростка 0,19, острия 0,12—0,13 мм. Отношение длины основной части к длине внутреннего отростка составляет 1,8—2,1. Основная соединительная пластинка выгнута средней частью назад, имеет пальцевидные передние отростки и длинный задний отросток, расширенный на конце. Размер пластинки (без отростка) около 0,045 × 0,12, длина отростка 0,071 мм. Соединительная

ластинка наружных отростков парная, размер одной ее половины около ,013 × 0,041 мм.

Дополнительные хитиноидные образования представлены тонкими по-укруглыми пластинками, идущими по левому и правому краю диска, одно-бразной, с неровным краем, пластинкой, которая является, по-видимому, скелетом» для расположенной между отростками срединных крючьев мощ-ой мускулатуры, и, наконец, пары λ-образных «жилок», идущих от задне-о края основной соединительной пластинки до заднего края диска. Кроме ого, в основании передне-боковых отростков диска имеется с каждой сто-оны по одной изогнутой тонкой пластинке.



ис. 1. Macrogyrodactylus clarii. Не придавленный (*а*) и придавленный (*б*) прикрепитель-ый диск, копулятивный орган (*в*), соединительные пластинки (*г*) и краевой крючок (*д*)

Вооружение копулятивного органа представлено одним прямым боль-им шипом размером около 0,030 × 0,007 мм и 16 мелкими, расположен-ыми по кругу и имеющими когтевидные концы, обращенные к центру.

Единственный известный ранее представитель рода был описан Мальм-ергом (1) с жабр Polypterus senegalus Cuvier из Гамбии (Западная Африка). Описанный выше новый вид отличается от Macrogyrodactylus polypteri Malmb. меньшими размерами тела, иным соотношением размеров диска и сего тела, отсутствием на переднем крае диска пальцевидных выростов, ольшим числом последних и меньшей длиной их на боковых краях диска, о́льшими размерами и иной формой хитиноидных образований диска краевых, срединных крючьев, соединительных пластинок), большим чис-ом шипов копулятивного органа и, наконец, паразитированием на хозяи-е другой группы.

Столь подробного и обстоятельного описания анатомического строения, ак это сделано в статье Мальмберга, для M. clarii не представляется воз-

можным привести. Живого материала мы не имели, а у паразитов, собранных с фиксированных спиртом жабр, кроме головных желез отчетливо ничего не было видно, даже при использовании фазово-контрастного устройства.

Благодаря любезности доктора Мальмберга, приславшего нам свои препараты, мы имели возможность познакомиться с M. polypteri и детально сравнить его с нашим видом. Для наглядности сравнения наряду с рисунками M. clarii мы приводим также рисунки M. polypteri (рис. 2), выполненные с препаратов Мальмберга. Необходимо указать, что краевой крючок

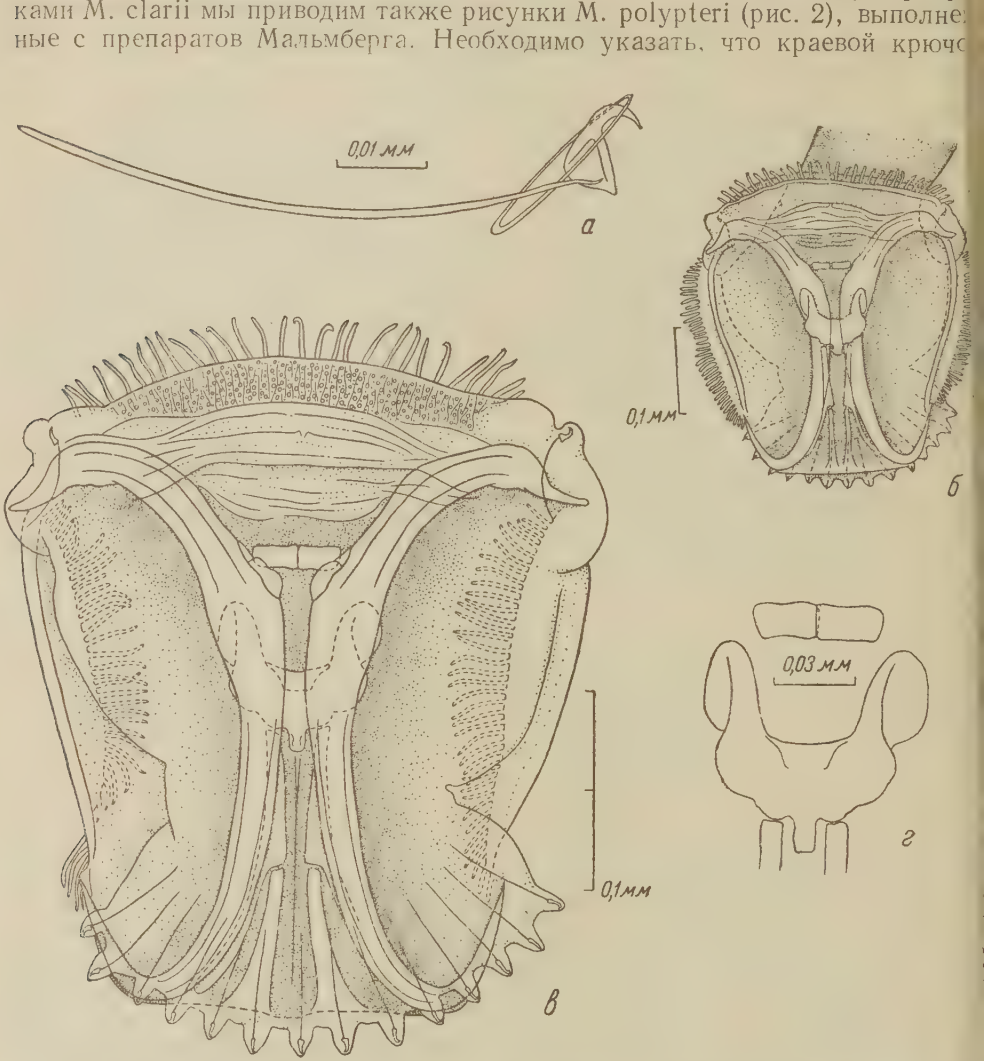


Рис. 2. Macrogyrodactylus polypteri. Краевой крючок (*а*), прикрепительный диск при разных увеличениях с брюшной (*б*) и спинной (*в*) сторон и соединительные пластинки (*г*)

представляется нам несколько иной формы, чем на рисунке в статье Мальмберга: его «sicle membrane» является, по-видимому, просто более тонкой средней частью основания крючка и последнее в действительности не разветвлено на два отростка, а цельное, как у всех Gyrodactylidae.

Нахождение M. clarii и M. polypteri на весьма далеких друг другу видах рыб не должно вызывать удивления. Взаимоотношение между паразитами и хозяевами в группе Gyrodactylidae несколько иное, чем у сильно специфичных Dactylogyridae, их эволюция менее тесно связана с группой хозяев, чем у последних. По-видимому, род Macrogyrodactylus широко распространен на разных рыбах пресных вод Африки.

Оценивая своеобразие морфологии прикрепительного вооружения Macogyrodactylus и сопоставляя его с Gyrodactylus, Gyrodactyloides Bychowsky 1947, Paragyrodactylus Gvozdev et Martechow, 1953, Neogyrodactylus Baugh, 1957, и Isancistrum Beauchamp, 1912, мы вместе с доктором Мальмбергом приходим к выводу о том, что морфологически и генетически первичным является тип вооружения, свойственный Gyrodactylus. Все остальные являются производными от последнего.

Обращает на себя внимание сходство дополнительного вооружения Gyrodactyloides, Paragyrodactylus и Macrogyrodactylus. У первого диск снабжен опорным образованием, образующим кольцо, которое впереди имеет расширение, затем огибает отростки крючьев и подходит к заднему краю соединительной пластинки. По той же схеме установлено дополнительное вооружение и у Macrogyrodactylus, только здесь кольцо не замкнуто, а разбито на ряд участков: боковые пластинки, «скелет» мускулатуры между отростками срединных крючьев и λ-образные жилки, служащие опорой основной соединительной пластинке. Хитиноидная арка Paragyrodactylus соответствует «скелету» мускулатуры между отростками срединных крючьев у Macrogyrodactylus. Несмотря на сходство всех этих образований, ряд из них можно рассматривать как гомологичные. По-видимому, они возникли конвергентно — в разных географических зонах, у разных Gyrodactylus-образных предков — как результат общей тенденции к укреплению прикрепительного диска. Поскольку у всех у них единый план строения вооружения диска и единый принцип его действия, то и внутренние структурные возможности у этих близких групп проявляются сходным образом.

Принципиальными отличиями Macrogyrodactylus от других родов Gyrodactylidae являются отделение передней пары краевых крючьев от остальных, перемещающихся на задний конец диска, и образование для последних на спинной его стороне особого клапана, могущего действовать независимо от остальной присосковидной части диска. Эта особенность, без сомнения, имеет вторичный характер по сравнению с типом равномерного распределения краевых крючьев по всему боковому и заднему краю диска, что свойственно Gyrodactylus. Об этом свидетельствует компактное расположение краевых крючьев у эмбриона Macrogyrodactylus.

Зоологический институт
Академии наук СССР

Поступило
28 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] G. Malmberg, Ark. f. Zool., **10**, (3), 317 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ЗООЛОГИ

О. М. ИВАНОВА-КАЗАС

ЭМБРИОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА PYROSOMATA FIXATA

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузеном 25 VII 1960)

В 1913 г. Нейманн ([5], [6]) разделил всех огнетелок (отряд Pyrosomida единственным родом Pyrosoma) на две группы: Pyrosomata fixata и Pyrosomata ambulata. Pyrosomata fixata характеризуются тем, что при почкование асцидиозооидов почки долго сохраняют связь с материнской особью и неспособны странствовать в толще туники (а у Pyrosomata ambulata они рано отделяются от матери и перемещаются с помощью форонитов). Pyrosomata fixata отличаются также рядом анатомических признаков (продольным положением жаберных щелей, более сильным развитием мускулатуры, наличием большого количества околоротовых щупалец, иным положением кроветворных органов и т. д.). Группу Pyrosomata fixata Нейманн считает более примитивной и относит к ней только два вида: Pyrosoma spinosum Herdman и Pyrosoma agassizi Ritter and Byxbee; все остальные виды огнетелок были отнесены им к Pyrosomata ambulata.

До недавнего времени эмбриональное развитие было известно лишь для представителей Pyrosomata ambulata ([2], [3], [4], [7]). Яйца пиросом крупные, содержат много желтка; дробление дискоидальное. Зародышевый диск преобразуется в циатозооид, не получающий полного развития. Он имеет зачаточную жаберную полость с эндостилем, 2 жаберные щели, 2 перибранхиальные полости, сливающиеся сзади в клоаку, открывающуюся клоакальным сифоном в перивителлиновое пространство, нервный ганглий с субнеральной железой и сердце. Ротовой сифон и пищеварительный отдел кишечника отсутствуют. В переднебрюшной части циатозооида образуется столон, который дает начало четырем первичным асцидиозооидам. По мере развития последних циатозооид дегенерирует, а желток потребляется. Путем дальнейшего почкования первичных асцидиозооидов образуется новая колония.

Изложенный тип развития считался характерным для всех пиросом, расчленение столона на 4 первичных асцидиозооида обычно фигурирует в диагнозе отряда Pyrosomida. Лишь недавно было обнаружено первое исключение — описан вид Pyrosoma vitjasi Ivanova-Kazas ([1]), который по анатомическим признакам должен быть отнесен к Pyrosomata fixata. У Pyrosoma vitjasi циатозооид достигает очень полного развития и имеет вид маленькой асцидии, сидящей на желтке, а столон расчленяется на много первичных асцидиозооидов (около 90). Таким образом, развитие Pyrosoma vitjasi казалось аберрантным.

Однако во время 31-го рейса «Витязя» (1959—1960 гг.) в Индийском океане были найдены крупные колонии пиросом, определенные предварительно как Pyrosoma spinosum (они отличались от указанного вида лишь отсутствием светящихся органов и способности светиться и формой клоакального отверстия). Многие особи в этих колониях содержали в правой перибранхиальной полости зародышей. Обычно все зародыши в каждой колонии находились на одной стадии развития. В полученном материале оказались зародыши на стадии зародышевого диска и более поздней стадии с хорошо развитым циатозооидом и столоном.

Более молодые яйца Pyrosoma spinosum имеют слегка вытянутую форму и средние размеры 2,1 × 1,7 мм. На одном из концов яйца (анимальный полюс) располагается зародышевый диск, в котором удалось различить зачаток жаберной полости, двух перибранхиальных трубок, перикарда и мозга. Последний имеет форму короткой трубки, открывающейся наружу невропором. Форма и расположение этих зачатков ничем существенным не отличаются от таковых в зародышевом диске Pyrosoma ambulata, и можно думать, что ранние стадии развития протекают у Pyrosoma spinosum сходно с другими изученными пиросомами.

Более поздние зародыши Pyrosoma spinosum оказались очень похожими на зародышей Pyrosoma vitjasi, отличаясь от них лишь в деталях. Масса

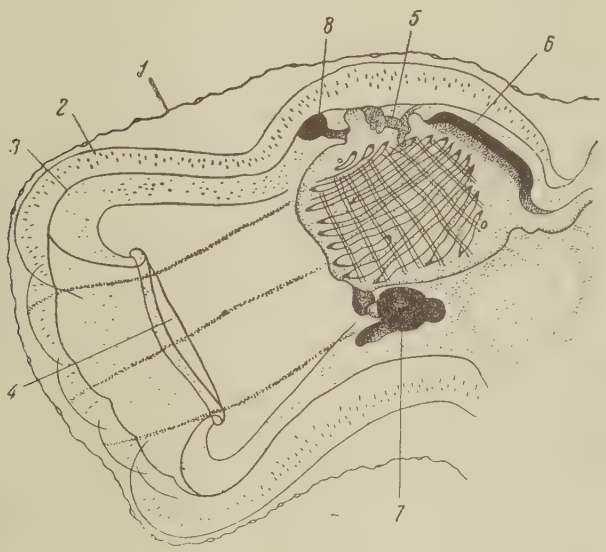


Рис. 1. Циатозооид Propyrosoma (Pyrosoma) spinosum. Вид справа. *1* — фолликулярная оболочка, *2* — туника, *3* — кожная эктодерма, *4* — клоакальный сифон, *5* — ротовой сифон, *6* — эндостиль, *7* — пищеварительный отдел кишечника, *8* — ганглий с субневральной железой

желтка на этой стадии принимает форму узкого длинного мешка, на одном из концов которого сидит циатозооид (рис. 1). В теле циатозооида прежде всего бросается в глаза большой, расширяющийся на конце клоакальный сифон, края которого заворачиваются внутрь. Туника, одевающая циатозооид, образует 10 валиков, радиально расходящихся от клоакального отверстия и тянущихся вдоль всей клоакальной трубки. Ротовой сифон имеет меньшие размеры, но хорошо развит; подле него уже имеется 3—4 ротовых щупальца. Рот ведет в жаберную полость, снабженную с каждой стороны 10—16 жаберными щелями (чаще всего их бывает 13—14) и 5—10 жаберными сосудами (обычно их 9). На вентральной стороне жаберной полости имеется эндостиль, а с дорсальной стенки в ее просвет свешивается 3—4 дорсальных язычка. Пищеварительный отдел кишечника представлен пищеводом, желудком и кишкой, открывающейся в клоакальную полость слева. В желудок впадает проток пищеварительной железы. Позади от ротового сифона лежит нервный ганглий с субневральной железой, проток которой впадает в жаберную полость. У основания циатозооида справа лежит сердце. От переднебрюшной части циатозооида отходит длинный столон с хорошо развитыми почками, число которых варьирует от 29 до 49 (в среднем 40). Столон образует довольно правильные изгибы. Спускаясь вниз к вегетативному полюсу спереди от желточного мешка, столон дает

S-образный изгиб, затем переходит на спинную сторону и, уже поднимаясь, снова описывает эту же фигуру (при рассмотрении зародыша спереди оба колена, накладываясь друг на друга, составляют восьмерку); после этого столон снова переходит на переднюю сторону и уже прямо спускается вниз (рис. 2). У разных зародышей ход столона варьирует лишь в незначительной степени. На этой стадии развития зародыш Pyrosoma-spinosum имеет длину 4—6,7 мм (в среднем 5,4 мм) и ширину 1,5 — 2,5 мм с (среднем 2 мм).

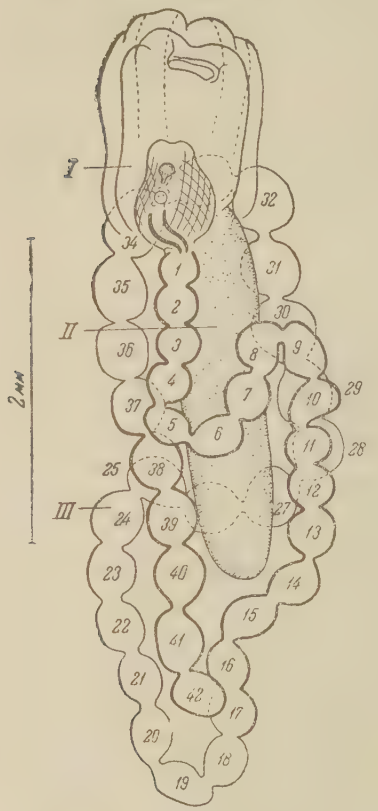


Рис. 2. Схематическое изображение позднего зародыша Propyrosoma (Pyrosoma) spinosum. Вид спереди. Почки первичных асцидиозооидов перенумерованы. *I* — циатозооид, *II* — желточный мешок, *III* — столон

Итак, строение позднего зародыша Pyrosoma spinosum оказалось очень похожим на таковое Pyrosoma vitjasi. Так как оба эти вида относятся к группе Pyrosomata fixata, то свойственный им тип развития можно считать характерным для этой группы. Присущее им очень полное развитие циатозооида, несомненно, является примитивной чертой и свидетельствует о происхождении огнетелок от колониальных асцидий. Таким образом, эмбриологические данные подкрепляют как самое деление огнетелок на группы Pyrosomata fixata и Pyrosomata ambulata, так и представление о большей примитивности первых.

Различия между этими группами настолько значительны, что мне представляется рациональным признать их самостоятельными родами, и, сохранив для Pyrosomata ambulata старое родовое название, выделить представителей Pyrosomata fixata в новый род Propyrosoma (с видами Propyrosoma agassizi, Propyrosoma spinosum и Propyrosoma vitjasi).

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
22 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] О. М. Иванова-Казас, Зоол. журн., **35**, в. 8 (1956). [2] Ch. Julin, Zool. Jahrb., **2**, Suppl. 15 (1912). [3] A. Korotneff, Mitt. Zool. Stat. Neapel, **17**, H. 3 (1905). [4] A. Kowalevsky, Arch. Mikr. Anat., **11**, 1875. [5] G. Neumann, Wiss. Ergebn. d. Deutsch. Tiefsee-Exped., **12** (1913). [6] G. Neumann, Kükenthal-Krumbach, Handb. d. Zool., **5**, Hälfte 2, Lief. 3—4 (1934—1935). [7] W. Salensky, Biol. Zbl., **10**, № 8 (1890).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ЗООЛОГИЯ

И. В. ПРОКОФЬЕВА

О РОЛИ РАЗЛИЧНЫХ БЕСПОЗВОНОЧНЫХ И ПОЗВОНОЧНЫХ ЖИВОТНЫХ В ПИТАНИИ ПТЕНЦОВ НЕКОТОРЫХ ЛЕСНЫХ ПТИЦ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 25 VII 1960)

Хорошо известно, что насекомоядные птицы приносят большую пользу лесному и сельскому хозяйству уничтожением вредных насекомых. Однако одними только насекомыми питаются очень немногие птицы. Большинство использует также других беспозвоночных, а некоторые виды — даже и позвоночных животных, а отсюда следует, что чем больше в данных условиях поедает птица этих кормов, тем меньше количество потребляемых ею насекомых, и в том числе вредных. Правда, во многих случаях важно не абсолютное количество поедаемых насекомых, а уничтожение особенно вредных форм, тем не менее и вопрос о степени использования различных групп животных также представляет практический интерес.

Материал, положенный в основу настоящего сообщения, получен двумя способами. Во-первых, был применен наиболее точный из всех существующих методов исследования питания птиц — метод перевязывания шеи птенцов ([1]), что и побудило выбрать для наблюдений молодых птиц. Этим путем добыто 4466 порций корма. Во-вторых, были использованы результаты анализа 108 желудков птенцов. В общей сложности получено 27635 экземпляров животного корма. Наблюдениями охвачено 36 видов лесных, преимущественно насекомоядных птиц *. Материал собирался на юге Ленинградской обл. с 1955 по 1959 гг.

Таблица 1

Степень поедаемости различных видов животного корма птенцами 36 видов птиц

Вид животного корма	В пище скольких видов птиц встречены	Процент от общ. колич. животного корма	Вид животного корма	В пище скольких видов птиц встречены	Процент от общ. колич. животного корма
Насекомые	36	89,34	Подкорные нематоды	1	0,30
Пауки	31	12,15	Мокрицы	1	0,20
Раковинные улитки	28	1,20	Рачки (?)	1	0,13
Многоножки	21	0,45	Пресмыкающиеся	4	1,29
Сенокосцы	11	0,45	Земноводные	2	8,87
Дождевые черви	9	3,83	Млекопитающие	2	0,51
Слизни	2	5,41	Птицы	1	1,39
Клещи	2	0,27	Рыбы	1	0,44

Наблюдения показали, что после насекомых первое место в питании птенцов большинства насекомоядных птиц занимают пауки (табл. 1): от птенцов разных видов было получено 2280 экземпляров. Основными потребителями пауков оказались мелкие птицы — крапивник, пеночки, синицы. Не были найдены пауки только в корме молодых сизоворонок, больших пестрых дятлов и дроздов-рябинников, а также вертишеек и козодоев, для которых питание этой группой кормов вообще не характерно. Наряду с взрослыми пауками употреблялись в пищу и их коконы, которые, однако, относились к случайным видам корма (найдено всего лишь 12 экземпля-

* Объем материала по каждому виду указан в табл. 2.

ров). Очевидно, птицы специально их не добывают, а захватывают вместе с пауками.

Также невелико количество обнаруженных сенокосцев (48 экземпляров). Чаще других ими кормили своих птенцов крапивник, зяблик, малый пестрый дятел и славки.

Отношение птиц к многоножкам оказалось весьма любопытным. Выяснено, что многоножки входят в состав рациона очень многих птиц, но всегда в незначительном количестве. В полученном материале их было 68 экземпляров.

Почти все насекомоядные птицы кормили своих птенцов раковинными улитками. Мелкие пернатые добывали этих беспозвоночных, очевидно, в основном ради раковин, являвшихся для них источником минеральной пищи, но такие птицы, как врановые и дрозды, охотно поедали также и тело самих моллюсков. Всего обнаружено 306 раковинных улиток. В пище большей части видов они составляли 1—5% от общего числа кормовых объектов.

Голые слизни, в противоположность раковинным улиткам, поедались редко. Они найдены только в корме певчих и белобровых дроздов (30 экз.).

Дождевых червей приносили своим птенцам различные птицы. Дрозды певчие, белобровки и рябинники, галка, сорока, сизоворонка, скворцы,

Таблица 2

Соотношение количества насекомых, других беспозвоночных и позвоночных животных в пище птенцов различных лесных птиц

Вид птицы	Насекомые		Другие беспозвон.		Позвоночные	
	абс.	%	абс.	%	абс.	%
Дрозд-белобровик	40	40,4	59	59,6	—	—
Дрозд-рябинник	11	44,0	14	56,0	—	—
Пищуха	7	53,9	6	46,1	—	—
Завирушка лесная	211	54,7	175	45,3	—	—
Крапивник	841	55,2	682	44,8	—	—
Пеночка-пересмешка	64	55,2	52	44,8	—	—
Сорока	47	65,3	21	29,2	4	5,5
Синица большая	8	66,7	4	33,3	—	—
Дрозд певчий	304	66,8	148	32,5	3	0,7
Пеночка-трещотка	187	73,1	69	26,9	—	—
Пеночка-весничка	861	73,4	313	26,6	—	—
Пеночка-теньковка	463	74,8	156	25,2	—	—
Славка-завирушка	42	75,0	14	25,0	—	—
Сорокопут-жулан	373	76,1	84	18,4	25	5,5
Синица-пухляк	408	77,9	116	22,1	—	—
Горихвостка	529	79,0	141	21,0	—	—
лавка-черноголовка	265	79,6	68	20,4	—	—
Воробей домовый	25	80,6	6	19,4	—	—
Славка садовая	387	81,1	90	18,9	—	—
Мухоловка-пеструшка	446	82,7	93	17,3	—	—
Конек лесной	370	82,8	77	17,2	—	—
Иволга	16	84,2	3	15,8	—	—
Сизоворонка	113	86,2	1	0,8	17	13,0
Трясогузка белая	239	89,5	28	10,5	—	—
Соловей восточный	69	89,6	8	10,4	—	—
Овсянка обыкновенная	61	89,7	7	10,3	—	—
Славка серая	65	90,3	7	9,7	—	—
Зяблик	1394	90,7	149	9,7	—	—
Зарянка	186	91,1	18	8,9	—	—
Мухоловка серая	717	93,0	53	7,0	—	—
Скворец	1003	93,0	75	7,0	1	0,1
Галка	1885	94,2	117	5,8	—	—
Дятел большой пестрый	336	97,4	9	2,6	—	—
Дятел малый пестрый	3789	98,1	74	1,9	—	—
Вертишейка	7610	99,96	3	0,04	—	—
Козодой	1120	100	—	—	—	—

лесная завирушка и лесной конек — вот круг потребителей дождевых червей среди бывших под наблюдением птиц. После насекомых, пауков и раковинных улиток это наиболее часто поедаемая группа беспозвоночных. У птенцов указанных птиц было отобрано 180 дождевых червей, причем основная их масса содержалась в корме дроздов.

Что касается всех прочих беспозвоночных, то они поедались очень редко. Мокрицы (3 экземпляра) и водные рачки (2) встречены только в пище крапивника, клещи — у крапивника (5) и горихвостки (1), подкорные нематоды (10) — у малого пестрого дятла.

Позвоночными кормили птенцов немногие виды. Почти во всех случаях предпочтение отдавалось пресмыкающимся и земноводным. Ящерицы (26 экземпляров) найдены в корме жуланов, певчих дроздов, скворцов и сизоворонок, лягушки (18) — в пище сизоворонок и сорок. Млекопитающих, напротив, птицы добывали редко. В имеющемся материале обнаружено лишь два мышевидных грызуна, принесенных жуланом, и одна землеройка из корма сизоворонок. Так же единичными, как и в случае с млекопитающими, оказались приносы мелких птиц и рыбы. Остатки полуоперенного птенца обнаружены только в одном желудке сороки, а куски рыбы — в двух порциях корма жуланов (жуланы, очевидно, расклевывали падаль, лежавшую на дороге).

Таким образом, приведенный анализ корма птенцов дает представление о том, какие корма поедаются часто, а какие случайно. Общее впечатление таково, что помимо насекомых насекомоядные птицы поедают весьма разнообразный животный корм. За вычетом насекомых в добытом материале было 2945 различных беспозвоночных и 50 позвоночных. Это составляет свыше 10% от общего числа объектов животного происхождения (от 27 635 экземпляров).

Эти цифры позволяют приблизительно представить общую картину отношения некоторых лесных птиц к разным видам животной пищи. Однако для оценки хозяйственного значения птиц этого еще недостаточно. Важно знать, какие виды проявляют наибольшую наклонность к чистой насекомоядности. Составить некоторое представление об этом позволяют данные из табл. 2.

Оказывается, среди насекомоядных птиц есть такие, которые другим видам животной пищи даже отдают предпочтение перед насекомыми. К ним, например, относятся некоторые дрозды, добывающие много дождевых червей, моллюсков и т. п. Это обстоятельство также надо учитывать, так как среди других беспозвоночных тоже есть и вредные, и полезные формы. Выяснено, кроме того, что наряду с дроздами и теми птицами, в пище которых насекомые составляют абсолютное большинство (более 80% всех кормовых объектов) и к которым относится около половины бывших под наблюдением видов, имеется еще многочисленная группа птиц, занимающих промежуточное положение. Насекомые в их корме составляют не более 80, а иногда даже всего лишь 50—60% всех экземпляров пищи. Это главным образом те птицы, которые добывают много пауков.

Отмечено, что наклонность к чистой насекомоядности у неворобьиных птиц (козодоя, дятловых и отчасти сизоворонки) выражена сильнее, чем у воробьиных. Это объясняется тем, что указанные птицы специализировались на добывании определенных групп насекомых: козодой — на ловле летающих форм, различные дятловые — на отыскивании муравьев, ксилофагов и тлей, сизоворонка — на добывании крупных особей насекомых. Стопроцентная насекомоядность оказалась свойственной только козодою.

Ленинградский педагогический институт
им. А. И. Герцена

Поступило
11 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. С. Мальчевский, Н. П. Кадочников, Зоол. журн., 32, в. 2 (1953).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ФИЗИОЛОГИЯ

Я. А. АЛЬТМАН

РОЛЬ СЛУХОВОЙ КОРЫ В УГНЕТЕНИИ АФФЕРЕНТНОЙ ИМПУЛЬСАЦИИ В СЛУХОВОЙ СИСТЕМЕ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ЗВУКОВОМ РАЗДРАЖЕНИИ

(Представлено академиком В. Н. Черниговским 29 VI 1960)

В предыдущей работе нами было установлено, что при длительном раздражении отдельными звуковыми стимулами происходит постепенное уменьшение амплитуд электрических ответов центральных и периферического отделов слуховой системы. Уменьшение амплитуд происходит не одновременно: раньше всего изменения возникают в ответах коры, несколько позднее в внутреннем коленчатом теле и еще позднее в улитке. Это обстоятельство позволило поставить вопрос об участии слуховой зоны коры в обнаруженных изменениях амплитуд электрических ответов [2]. Для решения этого вопроса в настоящей работе исследовалось влияние экстирпации коры в области слуховой зоны на изменения электрических ответов коры и улитки в условиях длительного ритмического раздражения.

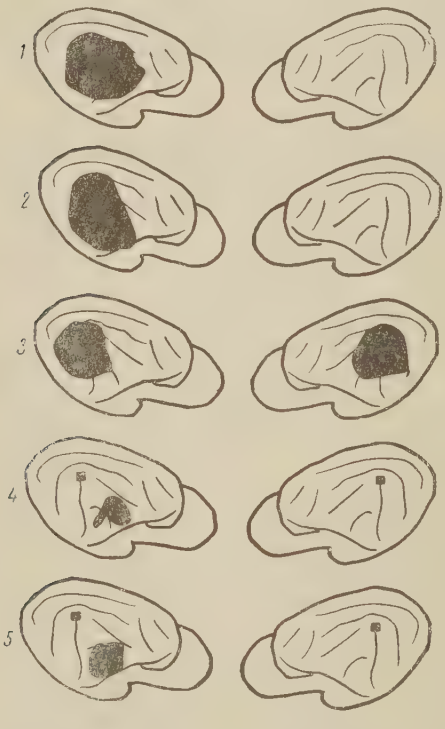


Рис. 1. Участки удаленной коры (обозначены черным цветом). Показаны зоны отведения электрических ответов коры (черные квадратики). *1—5* — номера животных

Методика. Объектом исследования служили кошки с хронически вживленными электродами в улитку и слуховую зону коры. Настоящая работа проведена на 5 животных. У 2 животных была произведена обширная экстирпация коры на одной стороне. У 1 животного такое же удаление было осуществлено с двух сторон. При обширной экстирпации удалялись задняя, средняя и частично передняя эктосильвиевы извилины, а также передняя и задняя сильвиевы извилины (рис. 1, *1—3*). Через 8—10 дней производилось вживление электродов в обе улитки. У 2 животных была произведена ограниченная экстирпация на одной стороне. У этих животных удалялись лишь передняя и задняя сильвиевы извилины. Одновременно с ограниченной экстирпацией коры осуществлялось вживление электродов в обе первичные слуховые зоны (рис. 1, *4, 5*). Через несколько дней производилось вживление электродов в улитку, контрлатеральную поврежденному полушарию. Подробное описание методики вживления электродов и регистрирующей аппаратуры дано нами в предыдущих работах ([2], [1]). Звуковое раздражение (щелчки в ритме 1 раз в 3 сек.) применялось в течение 5 час. Интенсивность щелчков при ритмическом раздражении была равна 60 дб над порогом обнаружения ответов. Регистрация электрических ответов осуществлялась до начала ритмического раздражения, а затем через 2; 4

и 5 час. после его включения. При регистрации использовались одиночные тестовые щелчки, которые подавались в промежутках между щелчками, следующими в указанном выше ритме. Интенсивность тестовых щелчков была равна 40 дб над порогом обнаружения реакций.

Опыты с обширной экстирпацией коры. При сравнении электрических ответов обеих улиток было обнаружено, что обычное для описанных условий раздражения уменьшение амплитуд наблюдается лишь на одной стороне, а именно на стороне, контрлатеральной неповрежденному полушарию (рис. 2, *I*, *А1—Б1*, *III*; табл. 1, 1а, б). Изменения ответов второй улитки (контрлатеральной поврежденному полушарию) были минимальны или отсутствовали (рис. 2, *I*, *А2—Б2*, *III*; табл. 1,1 в). При двусторонней обширной экстирпации электрические ответы обеих улиток не только не уменьшаются, а даже несколько увеличиваются (рис. 2, *II*, *А—Б*). Это увеличение статистически достоверно (табл. 1, 1г).

Таблица 1

Исследуемый отдел слуховой системы	Число животных	Число опытов	Средн. разность и σ (% к исходн. уровню)	Существенность средней	Примечание
1. Улитка:					
а) интактного животного	10	42 (401)	-24 ± 7	$p<0{,}01$	По данным работы [1]
б) на стороне поврежденного полушария	3	9 (86)	-26 ± 6	$p<0{,}01$	—
в) противоположная поврежденному полушарию	5	16 (118)	-2 ± 6	$p>0{,}2$	—
г) при двусторонней экстирпации коры	1	10 (92)	$+10\pm6$	$p<0{,}01$	Усреднены данные по обеим улиткам
2. Кора:					
а) интактного животного	11	44 (532)	-35 ± 8	$p<0{,}01$	По данным работы [1]
б) на стороне неповрежденного полушария	2	9 (135)	-41 ± 10	$p<0{,}01$	—
в) на стороне поврежденного полушария	2	9 (135)	$+6\pm13$	$p<0{,}2$	—

* В скобках указано общее число парных изменений до начала и после конца опыта.

Опыты с ограниченной экстирпацией коры. При сравнении ответов первичных слуховых зон после редкого ритмического раздражения были обнаружены отчетливые различия: ответы неповрежденного полушария претерпевали обычные изменения (рис. 3, *А—В*; табл. 1, 2а, б), в то время как ответы поврежденного полушария не изменялись (рис. 3, *А*, *Б*, *III*; табл. 1, 2в). Этот факт описан в литературе для ответов слуховой коры при экстирпации зоны *AIII* и лобных долей ([3]). Ответы улитки, контрлатеральной стороне повреждения, также не изменялись.

Обсуждение. Полученный экспериментальный материал, свидетельствующий о влиянии слуховых зон на явления, происходящие в нижележащих отделах слуховой системы, указывает на наличие кортикофугальных влияний, угнетающих афферентную импульсацию в первом слуховом нейроне.

Встает вопрос о путях, по которым могут осуществляться подобные тормозящие влияния. Морфологическими исследованиями были обнаружены пути, идущие от вышележащих отделов слуховой системы к нижележащим (см. ([4])). Установлено наличие связей, идущих от сильвиевой борозды* к области между внутренним коленчатым телом и медиальным лемниском ([5]). В ту же область приходят эфферентные пути от первичной и вторичной

* Зоны коры, удаленной нами при ограниченной экстирпации (см. рис. 1, *4,5*).

слуховых зон ([6]). Электрическое раздражение указанного отдела мозга вызывает уменьшение амплитуд электрических ответов кохлеарного ядра ([7]). Наиболее детально изучен путь, идущий от комплекса верхней оливы к улитке противоположной стороны ([8]). Электрическое раздражение этого пути вызывает уменьшение амплитуд ответов улитки ([9]). Таким образом, хотя полностью ход эфферентного пути неясен, приведенные литературные данные с несомненностью указывают на наличие перекрещенных нисходящих путей, по которым могут осуществляться угнетающие влияния.

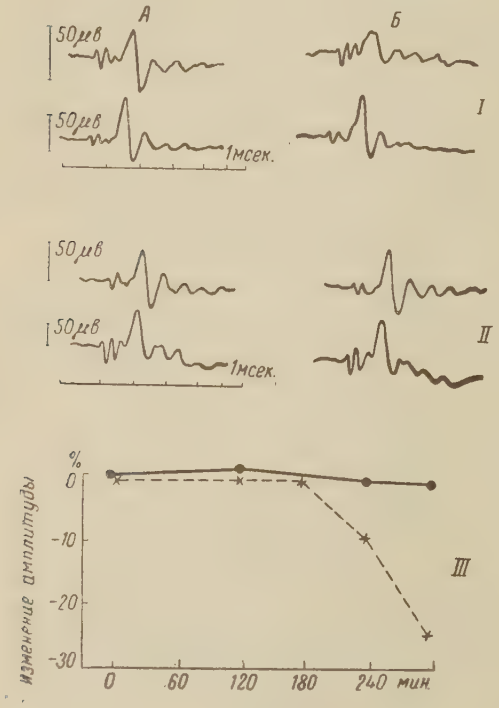


Рис. 2

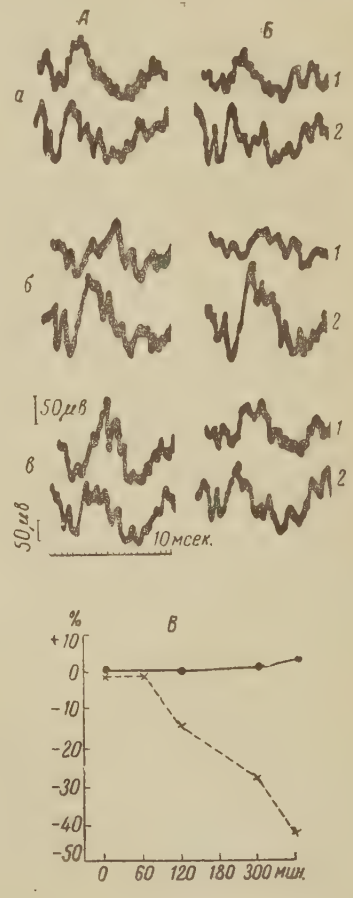


Рис. 3

Рис. 2. Влияние ритмического раздражения на электрические ответы улитки. *I* — осциллограммы ответов улитки при односторонней экстирпации коры; *II* — то же при двусторонней экстирпации: *А* — до начала ритмического раздражения, *Б* — через 5 час. после его включения. *1* — улитка противоположная неповрежденному полушарию, *2* — улитка противоположная поврежденному полушарию. *III* — зависимость изменений амплитуд ответов улитки от длительности ритмического раздражения. Сплошная кривая — на стороне, противоположной поврежденному полушарию, прерывистая кривая — на стороне повреждения.

Рис. 3. Влияние ритмического раздражения на электрические ответы слуховой зоны коры. *а, б, в* — электрические ответы на 1; 5 и 10-е раздражения соответственно. Остальные обозначения те же, что на рис. 2

То обстоятельство, что удаление области сильвиевой извилины препятствует уменьшению электрических ответов первичной слуховой зоны, позволяет предположить, что существует определенное взаимодействие между экстирпированным и сохраненным участками коры. Осуществляется ли это взаимодействие на уровне горизонтальных связей коры или при участии нижележащих отделов нервной системы в настоящее время неясно.

Собственный экспериментальный материал и имеющиеся литературные данные позволяют высказать предположение о наличии определенных взаимоотношений между кортикофугальными угнетающими влияниями и влия-

ниями, исходящими из активирующей части ретикулярной формации среднего мозга. Так, нами было установлено, что в условиях длительного ритмического раздражения существует зависимость между развитием угнете-

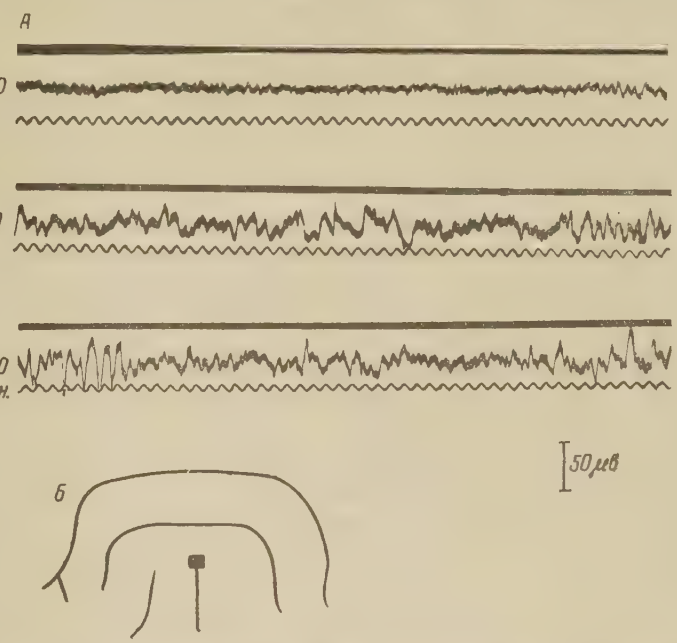


Рис. 4. *А* — изменения ЭЭГ при ритмическом раздражении (цифры слева — время от начала ритмического раздражения; отметка времени 0,1 сек.). *Б* — черным квадратиком обозначено место отведения; индифферентный электрод располагался в лобной кости)

ния электрических ответов коры и характером ЭЭГ. Оказалось, что угнетение ответов коры наблюдается лишь на фоне синхронизации ЭЭГ и возникновения медленных ритмов (рис. 4). Аналогичные данные были получены в лаборатории Моруцци при исследовании ответов зрительной системы ([10]). По данным этой же лаборатории уменьшение ответов происходит значительно быстрее, если в ЭЭГ преобладают медленные синхронизированные ритмы ([11]). В случае, если ЭЭГ характеризуется быстрыми ритмами малой амплитуды, то для уменьшения ответов требуется значительно большее время раздражения ([11б]).

Известно, что быстрая ритмика в ЭЭГ кошки является электроэнцефалографическим проявлением возбуждения активирующей части ретикулярной формации среднего мозга, в то время как синхронизированные медленные ритмы наблюдаются при понижении ее активности (см. ([12])). Приведенные данные дают основание предполагать, что для проявления кортикофугальных тормозящих влияний в условиях редкого ритмического раздражения необходимо понижение уровня возбудимости активирующей части ретикулярной формации среднего мозга.

Институт физиологии им. И. П. Павлова
Академии наук СССР

Поступило
24 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Я. А. Альтман, Физиол. журн. СССР, 46, № 5, 524 (1960). [2] Я. А. Альтман, А. М. Марусева, Физиол. журн. СССР, 45, № 6, 724 (1959). [3] F. Guzman, R. E. Roldan, V. M. Alcaraz, Abstr. Comm. XXI Congr. Physiol., Buenos-Aires, 1959, p. 115. [4] R. Galambos, Physiol. Rev., 34, 3, 497 (1954). [5] J. E. Desmedt, K. Mechelse, J. Physiol., 147, 1, 17P (1959). [6] J. B. Walter, G. L. Rasmussen, Federat. Proc., 19, 1, 291 (1960). [7] J. E. Desmedt, K. Mechelse, Proc. Soc. Exp. Biol., 99, 3, 772 (1958). [8] C. L. Rasmussen, J. Comp. Neurol., 84, 2, 141 (1946). [9] R. Galambos, J. Neurophysiol., 14, 5, 424(1956). [10] A. Cavaggioni, G. Gianelli, G. Santibañez, Arch. Ital. Biol., 97, 3, 266 (1959). [11] M. Mancia, M. Meulders, G. Santibañez, Arch. Ital. Biol., а) 97, 4, 378 (1959); б) 97, 4, 399 (1959). [12] G. Rossi, A. Zanchetti, Arch. Ital. Biol., 95, 3—4, 213 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ФИЗИОЛОГИЯ

Г. Н. КАССИЛЬ

О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ МАЛЫХ ДОЗ АДРЕНАЛИНА НА ОРГАНИЗМ ЧЕЛОВЕКА В УСЛОВИЯХ НОРМЫ И ПРИ НЕКОТОРЫХ ПОРАЖЕНИЯХ ДИЭНЦЕФАЛЬНОЙ ОБЛАСТИ

(Представлено академиком В. Н. Черниговским 21 VII 1960)

Литература, посвященная влиянию подкожных и внутривенных инъекций симпатомиметических аминов, в частности адреналина, на целостный организм, отдельные органы, ткани и физиологические системы, весьма противоречива ([8-10], [13]). Как известно, парентеральное введение адреналина сопровождается нередко выраженными явлениями возбуждения парасимпатического отдела вегетативной нервной системы. Так, по Даниелополу ([11]), малые дозы адреналина вызывают парасимпатический эффект (снижение артериального давления, брадикардия), средние — симпатический (повышение кровяного давления, тахикардия), а большие — амфомиметический (повышение кровяного давления, брадикардия). Характерные парасимпатические реакции были описаны рядом авторов ([4], [7], [14]) при введении адреналина и его производных в желудочки мозга.

В своих исследованиях мы исходили из факта, что адреналин является симпатическим медиатором и первичный эффект при его введении в организм является симпатическим. Экспериментальный материал, представленный в настоящем сообщении, получен коллективом лаборатории (И. Л. Вайсфельд, Л. П. Латаш, Э. А. Матлина, Р. А. Соколинская, А. Д. Соловьева, С. В. Уголева, Г. Л. Шрейберг) при «адреналиновой пробе», разработанной нами для определения границ гомеостаза у здоровых людей и при некоторых формах патологии диэнцефальной области головного мозга.

Использование различных функциональных проб (описанных ранее холодовой и тепловой) показывает ([2], [5]), что при поражениях диэнцефальной области значительно нарушаются гомеостатические (приспособительные) реакции организма и тем самым ограничиваются способности его сохранять постоянство состава, физико-химических и биологических свойств внутренней среды несмотря на внешние воздействия и сдвиги, возникающие в процессе жизнедеятельности органов и тканей.

В процессе адаптации к внешним воздействиям весьма важную роль играют образования ретикулярной формации мозгового ствола, в том числе и гипоталамуса. Чувствительность некоторых клеточных образований этой формации к ряду гуморальных факторов (адреналину, ацетилхолину, серотонину, гистамину), а также постоянное взаимодействие ее с центрами вегетативно-эндокринной регуляции, расположенными в гипоталамической области, дают основание предположить, что ретикулярная формация принимает участие в осуществлении гомеостатических реакций организма. В связи с этим возник вопрос о возможности использования электроэнцефалографической методики для изучения функционального состояния центральных гомеостатических механизмов при определенных гуморальных воздействиях на организм человека.

Методика. «Адреналиновая проба» в принятой нами модификации проводится обычно натощак в утренние часы. После измерения кровяного давления и подсчета пульса у наблюдаемого берут из локтевой вены кровь для определения адреналиноподобных веществ, биологической активности (на изолированном сердце лягушки), гистамина, диаминоксидазы и гистаминопектического эффекта, ацетилхолина, холинэстеразы (истинной и ложной). Вслед за этим под кожу руки вводится 0,3—0,5 мл 0,1% раствора

адреналина. Артериальное давление, пульс, дыхание регистрируются через 3; 10; 20; 30; 40 мин. после инъекции адреналина. Особое внимание обращается на субъективное состояние наблюдаемого и наличие вегетативных реакций. Через 10—20 мин. после инъекции адреналина вторично берут кровь для определения указанных выше веществ. В течение всего исследования записывается ЭЭГ (на 15-канальном электроэнцефалографе).

В суточном количестве мочи определяются адреналин, норадреналин, 17-кетостероиды и 17-оксикортикостероиды. Для контроля исследования мочи производятся в течение нескольких дней до и после пробы.

Под наблюдением находились 33 здоровых человека и 40 больных с различными формами диэнцефальной патологии (в основном нейро-эндокринными и вегетативно-сосудистыми ([1])).

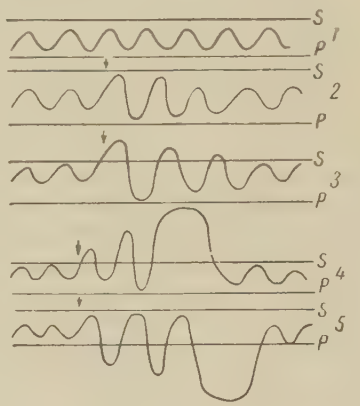


Рис. 1

Результаты, полученные при обследовании всех групп людей, показывают, что введение адреналина: 1) вовсе не вызывает реакции; 2) вызывает частичную реакцию, которая характеризуется изменением одного или двух объективных показателей (артериального давления, пульса или дыхания), иногда в сочетании с легкими ощущениями сердцебиения; 3) вызывает выраженную реакцию типа симпато-адреналового или ваго-инсулярного криза. При этом наблюдаются характерные явления в виде изменения пульса, дыхания в сочетании с неприятными субъективными ощущениями (дрожь, озноб, чувство внутреннего напряжения и т. д.).

На основании данных клинического и клинико-физиологического обследования (здоровых и больных) составлена схема процессов, протекающих в организме при введении малых доз адреналина (рис. 1).

Если изобразить постоянно меняющиеся взаимоотношения между симпатическим и парасимпатическим отделами вегетативной нервной системы в виде волнообразной кривой (рис. 1,*1*), то в нормальном здоровом организме колебания биологической активности (соотношение симпато- и парасимпатомиметических веществ) не выходят за границы гомеостаза, условно намеченные двумя линиями — верхней, ограничивающей симпатические и нижней — парасимпатические реакции.

Введение небольшой дозы адреналина (отмечено стрелкой) здоровому человеку с устойчивой вегетативной нервной системой и безотказно действующими механизмами регуляции и саморегуляции функций (рис. 1,*2*) вызывает кратковременное усиление симпатического тонуса, сопровождающееся ответной (компенсаторной, выравнивающей, предупреждающей) реакцией со стороны парасимпатических механизмов. За этой парасимпатической фазой, длительность которой зависит от исходного состояния организма, наступает вторая волна усиления симпатической нервной системы и т. д.

На ЭЭГ у исследуемых этой группы в течение первых 10 мин. после введения адреналина (т. е. в то время, когда могло сказаться прямое действие введенного адреналина) отсутствует описанный рядом авторов ([12], [6]) характерный для возбуждения адренэргических элементов ретикулярной формации, сдвиг в сторону десинхронизации. Напротив, в большинстве случаев наблюдаются явления синхронизации α-ритма.

Колебания уровня изученных нами биологически активных веществ крови находятся при этом обычно в границах гомеостаза.

При введении небольшой дозы адреналина исследуемым с высоким тонусом симпатического отдела вегетативной нервной системы, но достаточными компенсаторными возможностями парасимпатического — фазовые ко-

лебания симпатической и сменяющей ее парасимпатической активности могут выйти за пределы гомеостаза (рис. 1,*3*). При этом биологическая активность крови различна в зависимости от фазы, во время которой производится исследование. В процессе развития симпатической реакции кровь содержит значительные количества адреналиноподобных веществ с преобладанием неокисленных форм адреналина (повышение коэффициента специфичности). Уровень симпатинов (на изолированном сердце лягушки) повышен, а ацетилхолина и гистамина — снижен. Активность холинэстеразы и диаминоксидазы большей частью падает.

В парасимпатической фазе кровь содержит сравнительно большие количества ацетилхолина и гистамина. Содержание адреналиноподобных веществ и уровень симпатинов снижены.

Изменения биологической активности крови предшествуют вегетативной реакции, которая у этой группы наблюдаемых носит частичный характер и не сопровождается неприятными субъективными ощущениями.

Интенсивная (выраженная) реакция наблюдается обычно при нарушении гомеостатических механизмов, неустойчивости и повышенной реактивности вегетативной нервной системы или одного из ее отделов. Она наблюдается как у здоровых, так и у больных с поражениями диэнцефальной области, но у последних отмечается значительно чаще.

При высоком исходном тонусе симпатического отдела вегетативной нервной системы (рис. 1,*4*) введение небольшой дозы адреналина вызывает ряд нарастающих фазовых колебаний симпатической и сменяющей ее парасимпатической активности, каждое из которых сопровождается усилением противоположно действующих механизмов. Первоначальное повышение симпатического тонуса сменяется усилением парасимпатического и т. д. На каком-то этапе (иногда через довольно длительный промежуток времени) возникает вследствие срыва компенсации выраженная реакция типа симпато-адреналового криза (озноб, повышение температуры, дрожь, внутреннее напряжение, нарастание кровяного давления, тахикардия).

У исследуемых этой группы явления десинхронизации на ЭЭГ могут быть нередко обнаружены вскоре (или сразу) после введения адреналина. Однако в значительном числе случаев десинхронизация α-ритма наступает через длительный промежуток времени на высоте симпатической реакции (*3*).

Начало выраженной симпато-адреналовой реакции характеризуется повышением симпатической активности. Однако по мере ее развития в крови постепенно нарастает уровень парасимпатомиметических веществ, что указывает на компенсаторное вовлечение в процесс парасимпатического отдела вегетативной нервной системы. Поэтому нередко на высоте симпато-адреналового криза в крови обнаруживаются значительные количества биологически активных веществ типа ацетилхолина и гистамина. Одновременно снижается уровень симпатомиметических веществ. Эта фаза парасимпатической защиты обычно предшествует выходу из криза и в отдельных случаях приобретает характер гиперкомпенсации (усиленная перистальтика, полиурия, тошнота).

При высоком исходном тонусе парасимпатического отдела вегетативной нервной системы (рис. 1,*5*) введение небольшой дозы адреналина также может вызвать ряд фазовых колебаний симпатической и парасимпатической активности, заканчивающихся срывом компенсации в виде ваго-инсулярного криза (тошнота, рвота, потоотделение, снижение кровяного давления, брадикардия, полиурия, усиление перистальтики и т. д.). Реакции этого типа при введении адреналина наблюдаются редко и, по-видимому, могут быть легче вызваны введением малых доз инсулина («инсулиновая проба»).

Начало выраженной вегетативной реакции в этих случаях характеризуется повышением парасимпатической активности крови, но по мере нарастания парасимпатического эффекта в крови нарастает содержание симпатических веществ. Тем самым организм компенсирует выходящее за пре-

делы гомеостаза преобладание тонуса парасимпатической нервной системы, что способствует выходу из криза.

При выраженной реакции симпато-адреналового типа (рис. 1,*4*) моча испытуемых содержит в течение 2—3 дней после введения адреналина значительные количества адреналина, во много раз превышающие введенную дозу, а также 17-кетостероидов и 17-оксикортикостероидов. При выраженной реакции ваго-инсулярного типа (рис. 1,*5*) моча испытуемых содержит в течение 2—3 дней значительные количества норадреналина. Содержание же в ней кортикостероидов либо вовсе не изменяется, либо снижается.

Таким образом, стимуляция коры надпочечников осуществляется через гипоталамо-гипофизарные механизмы не экзогенно введенным адреналином, а эндогенным адреналином, выделившимся вторично, в процессе развития фазового процесса.

На введение экзогенного адреналина, являющегося в данном случае чужеродным, вредоносным агентом, организм отвечает совокупностью приспособительных реакций, мобилизуя в том числе ретикулярную систему головного мозга, направленных на предотвращение, сглаживание возможного сдвига в составе и свойствах внутренней среды, что обеспечивается не только выравниванием уже возникших изменений, но и целой системой физиологических мер защиты, направленных на его предупреждение. В определенном числе случаев как у здоровых людей, так и у лиц с различными формами нарушения диэнцефальной области гомеостатические реакции отличаются крайней неустойчивостью. У одних исследуемых они могут быть ослаблены, у других усилены, вплоть до гиперкомпенсации. В этих случаях вызванные адреналином фазовые сдвиги в жидких средах организма, постепенно усиливаясь, обусловливают возникновение характерных вегетативных реакций. Вводимая под кожу доза адреналина (4—6 μг на 1 кг веса) в подавляющем числе случаев неспособна сама по себе вызвать заметную вегетативную реакцию. Надо полагать, что поступление ее в организм является толчком к возникновению цепной реакции, выражающейся в нарастающих в одних случаях и затухающих — в других фазовых колебаниях симпатической и парасимпатической активности крови.

Действие малых доз адреналина может быть различным. В одном периоде оно преимущественно симпатомиметическое, в другом — парасимпатомиметическое, в третьем — амфомиметическое. Эффект зависит не от непосредственного влияния незначительных количеств быстро разрушающегося препарата на эффекторные приборы, а от вторичного образования и поступления в кровь и тканевую жидкость продуктов специфического и неспецифического метаболизма тканей.

Интенсивность и длительность реакции, характер и смена фаз обусловлены как исходным физиологическим фоном, так и состоянием центральных и периферических регуляторных механизмов.

Институт высшей нервной деятельности
Академии наук СССР

Поступило
18 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. И. Гращенков, Терапевтич. арх., 28, в. 2, 3 (1956). [2] Н. И. Гращенков, Г. Н. Кассиль, Журн. невропатол. и психиатрии им. С. С. Корсакова, 53, в. 12, 1446 (1958). [3] Н. И. Гращенков, Г. Н. Кассиль Л. П. Латаш, Г. В. Ордынец, Журн. высш. нерн. деят., 10, в. 1, 10 (1960). [4] Г. Н. Кассиль, Бюлл. эксп. биол. и мед., 27, в. 2, 108 (1949). [5] Г. Н. Кассиль, Э. А. Матлина, Р. А. Соколинская, Бюлл. эксп. биол. и мед., 48, в. 12, 31 (1959). [6] Матер. 1-й научн. конфер. по физиол., морфол., фармакол. и клин. ретикул. формации мозгов. ствола, М., 1960. [7] Я. А. Росин, Тез. конфер. Гисто-гематич. барьеры, 1960. [8] Я. А. Росин, Усп. совр. биол., 10, в. 2, 249 (1939). [9] И. И. Русецкий. Вегетативные нервн. наруш., М., 1958. [10] А. М. Утевский, Сборн. Нейро-гуморальные и эндокр. факторы в деят. нервной системы, 1959, стр. 40. [11] D. Danielopolu, Presse médic., 1933, p. 59. [12] P. Dell, M. Bonvallet, XX congr. int. physiol. Res. ropports, 1956, p. 286. [13] U. S. v. Euler, Noradrenaline, 1956. [14] W. Feldberd, Brit. med. J., № 5155, 771 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1961. Том 136, № 2

ФИЗИОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР Г. Н. СПЕРАНСКИЙ и Ю. М. ПРАТУСЕВИЧ

ДИНАМИКА РЕАКТИВНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ГОЛОВНОГО МОЗГА У ДЕТЕЙ ПРИ БЛОКАДЕ АДРЕНОРЕАКТИВНЫХ СИСТЕМ ЦЕНТРАЛЬНЫХ СИНАПСОВ МОЗГОВОГО СТВОЛА

Ранее нами было показано, что исследование корковой динамики при умственном утомлении у детей, проведенное классическим методом секреторных рефлексов, выявляет нарушение баланса основных нервных процессов в сторону торможения ([6]). Такое условнорефлекторное изучение деятельности мозга правомерно назвать анализом работы мозга по горизонтали.

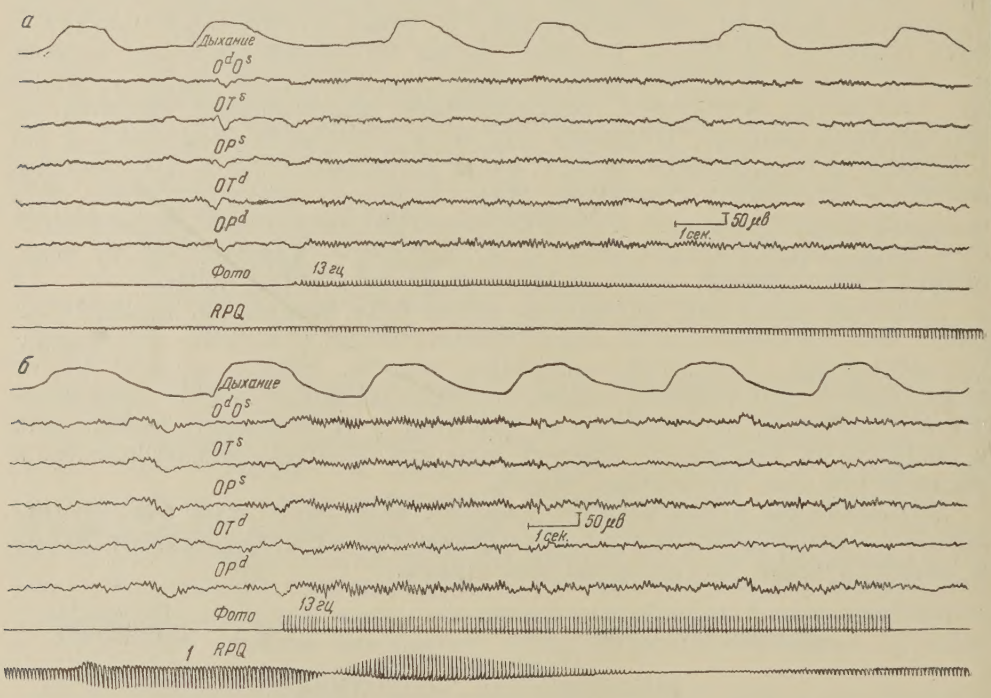


Рис. 1. Исследование реактивных потенциалов Тани С., 15 лет, 23 V 1960 г. *а* — до пропазина, *б* — после внутримышечного введения 50 мг пропазина в 2,5% растворе (через 40 мин. после инъекции)

Позднее использование метода реактивных потенциалов позволило нам впервые наблюдать изменение электрической реактивности головного мозга ребенка под влиянием умственного утомления ([7]). Такое электроэнцефалографическое изучение деятельности мозга правомерно назвать анализом работы мозга по вертикали.

Модифицировав метод реактивных потенциалов по Ловеллу и Доссетту, мы получили однозначные величины мозговой деятельности в параметрах

коэффициента синхронизации (K_s) и общей энергии (ΣA_s) синхронизированных (реактивных) потенциалов, которые тонко отражают уровень синаптических передач в головном мозгу ребенка. Метод и его результаты при изучении умственного утомления у детей были нами описаны ([7], [8]). Основной результат этой работы сводился к тому, что была выявлена главная тенденция изменений реактивных потенциалов в ЭЭГ при умственном утомлении. Она заключалась в увеличении коэффициента синхронизации и энергии синхронизированных колебаний.

Основываясь на данных П. К. Анохина ([1]), мы полагали, что механизм синхронизации реактивных потенциалов, возможно, связан со специфическим воздействием ретикулярной формации ствола мозга на кору больших полушарий.

Используя упомянутый метод для углубления вертикального анализа работы мозга, мы смогли приступить к изменению различных уровней синаптических передач в ретикулярной формации ствола мозга. С этой целью был использован транквилизатор из группы производных фенотиазина — отечественный нейроплегический препарат пропазин. Он очень мало токсичен по сравнению с аминазином, так как не содержит хлора, и обладает высокой биологической активностью. В клинике Г. Н. Сперанского он применялся с лечебными целями у грудных детей в сравнительно высоких дозах (в среднем 4 мг на 1 кг веса). Блокируя адренореактивные системы синапсов ретикулярной формации ствола мозга, преимущественно среднего мозга, пропазин позволяет снять страх, усилить и продлить на несколько часов действие анестетиков.

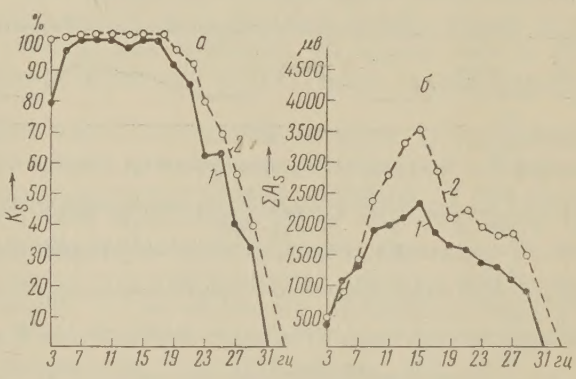


Рис. 2. Графики исследования Тани С. 23 V 1960 г. *1* — до пропазина, *2* — через 40 мин. после внутримышечного введения 50 мг пропазина. *а* — коэффициент синхронизации (K_s) усваиваемых частот, *б* — общая энергия синхронизированных колебаний для каждой частоты (ΣA_s)

Эти особенности действия пропазина позволили нам применить его для потенцированной анестезии при отоларингологических операциях у детей 11—15 лет. При помощи электрофизиологического анализа реактивных потенциалов мозга определялась минимально эффективная доза пропазина, которая: а) усиливала и продлевала действие новокаина, б) снимала чувство страха и настороженность, в) полностью сохраняла сознание, г) предупреждала рвоту при операции, д) вызывала определенные сдвиги ЭЭГ.

Реактивные потенциалы исследовались до и после получения пропазина (спустя 40—60 мин., в зависимости от способа введения). Дозы вводились от 15 до 50 мг пропазина внутрь или от 12,5 до 50 мг пропазина внутримышечно в 2,5% растворе, что соответствовало 0,5—1,0 мг пропазина на 1 кг веса ребенка. Описанным выше методом анализ реактивных потенциалов головного мозга был произведен у 26 детей в детской Отоларингологической клинике Московского института уха, горла и носа.

Результаты: при наличии эффективного клинического действия блокирующего вещества, примененного в незначительных дозах, у 62% обследуемых детей (16 человек) энергия синхронизированных колебаний и коэффициент синхронизации возрастали; у 19% (5 детей) — оба этих показателя реактивных потенциалов головного мозга в ответ на ритмическую световую стимуляцию до и после применения адренонегативного вещества